

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-045805

(43)Date of publication of application : 16.02.1999

---

(51)Int.Cl. H01F 1/053  
C21D 6/00  
C22C 19/03  
C22C 19/07  
C22C 38/00

---

(21)Application number : 10-037794 (71)Applicant : ALPS ELECTRIC CO LTD  
INOUE AKIHISA

(22)Date of filing : 19.02.1998 (72)Inventor : KOJIMA AKINOBU  
MAKINO TERUHIRO  
YAMAMOTO YUTAKA  
HATAUCHI TAKASHI  
INOUE AKIHISA

---

## (30)Priority

Priority number : 09 36718 Priority date : 20.02.1997 Priority country : JP  
09135601 26.05.1997 JP

---

## (54) HIGHLY MAGNETIC MATERIAL AND MANUFACTURE THEREFOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly magnetic material produced at low cost and having at least high magnetism and good temperature characteristics.

SOLUTION: A high magnetic material having a coercive force of not less than 1 kOe is made from an alloy comprising one or more element T selected from the group of Fe, Co, Ni, one or more rare-earth element R, and an element B, and having an amorphous phase as a main phase by a melt quenching method and then by heat-treating the alloy at a rising temperature of not less than 10 K/min.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-45805

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 F 1/053  
C 2 1 D 6/00  
C 2 2 C 19/03  
19/07  
38/00  
識別記号  
3 0 3

F I  
H 0 1 F 1/04 H  
C 2 1 D 6/00 B  
C 2 2 C 19/03 D  
19/07 E  
38/00 3 0 3 D

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平10-37794  
(22) 出願日 平成10年(1998) 2月19日  
(31) 優先権主張番号 特願平9-36718  
(32) 優先日 平 9 (1997) 2月20日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願平9-135601  
(32) 優先日 平 9 (1997) 5月26日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000010098  
アルプス電気株式会社  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号  
(71) 出願人 591112625  
井上 明久  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川  
内住宅11-806  
(72) 発明者 小島 章伸  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬磁性材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低コストで優れた硬磁気特性を少なくとも備え、さらには優れた温度特性を備えた硬磁性材料の提供。

【解決手段】 Fe, Co, Niのうち1種以上の元素Tと、希土類元素のうち1種以上からなる元素Rと、Bとを含み、急冷直後において非晶質相を主相とする合金が10K/分以上の昇温速度で熱処理されてなり、保磁力が1kOe以上である硬磁性材料、及び、Fe, Co, Niのうち1種以上の元素Tと、希土類元素のうち1種以上からなる元素Rと、Bとを含み、非晶質相を主相とする合金を液体急冷法により作製した後、該合金を10K/分以上の昇温速度で熱処理する工程を備える硬磁性材料の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe, Co, Niのうち1種以上の元素Tと、希土類元素のうち1種以上からなる元素Rと、Bとを含み、急冷直後において非晶質相を主相とする合金が10K/分以上の昇温速度で熱処理されてなり、保磁力が1kOe以上である硬磁性材料。

【請求項2】 急冷直後において非晶質相を主相とする合金が10K/分以上の昇温速度で熱処理されてなり、保磁力1kOe以下のソフト磁性相と保磁力1kOe以上のハード磁性相とをそれぞれ10vol(体積)%以上含んでなる保磁力が1kOe以上である硬磁性材料。

【請求項3】 急冷直後において非晶質相を主相とする合金が10K/分以上の昇温速度で熱処理されてなり、キュリー温度が600℃以上の磁性相とキュリー温度が600℃以下の磁性相とをそれぞれ10vol(体積)%以上含んでなる保磁力が1kOe以上である硬磁性材料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の硬磁性材料において、前記10K/分以上の昇温速度で熱処理後に得られる硬磁性材料は平均結晶粒径100nm以下の微細結晶質相を主相として含むことを特徴とする硬磁性材料。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の硬磁性材料において、急冷直後において非晶質相を主相とする合金が100K/分以上の昇温速度で熱処理されてなることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の硬磁性材料は、パーミアンス係数が10以上となる形状で使用したときの磁化の温度係数の絶対値が0.10%/K以下のものであることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の硬磁性材料は、保磁力が2kOe以上のものであることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の硬磁性材料は、飽和磁化(I<sub>s</sub>)に対する残留磁化(I<sub>r</sub>)の割合(I<sub>r</sub>/I<sub>s</sub>)が、0.6以上のものであることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の硬磁性材料は、下記組成式を有し、かつ、残留磁化(I<sub>r</sub>)が100emu/g以上のものであることを特徴とする硬磁性材料。

$T_xM_yR_zB_w$

ただし、TはFe, Co, Niのうち1種以上の元素を表わし、MはZr, Nb, Ta, Hfのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上の元素を表わすとともに、組成比を示すx, y, z, wは原子%で、 $50 \leq x$ ,  $0 \leq y \leq 15$ ,  $3 \leq z \leq 20$ ,  $3 \leq w \leq 20$ である。

【請求項10】 前記組成式中の組成比を示すx, y, z, wは原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ ,  $0.5 \leq y \leq 3$ ,

$3 \leq z \leq 7$ ,  $3 \leq w \leq 7$ であることを特徴とする請求項9記載の硬磁性材料。

【請求項11】 請求項1～8のいずれかに記載の硬磁性材料は、下記組成式を有することを特徴とする硬磁性材料。

$T_xM_yR_zB_wE_v$

ただし、TはFe, Co, Niのうち1種以上の元素を表わし、MはZr, Nb, Ta, Hfのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上の元素を表わし、EはCr, Al, Pt, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Cu, Ag, Au, Ga, Geのうち1種以上の元素を表わすとともに、組成比を示すx, y, z, w, vは原子%で、 $50 \leq x$ ,  $0 \leq y \leq 10$ ,  $3 \leq z \leq 15$ ,  $3 \leq w \leq 20$ ,  $0 \leq v \leq 10$ である。

【請求項12】 前記組成式中の組成比を示すx, y, z, w, vは原子%で、 $80 \leq x \leq 92$ ,  $1 \leq y \leq 5$ ,  $4 \leq z \leq 10$ ,  $3 \leq w \leq 7$ ,  $0 \leq v \leq 5$ であることを特徴とする請求項11記載の硬磁性材料。

【請求項13】 請求項1～12のいずれかに記載の硬磁性材料において、SiがT元素置換で0.5～5原子%添加されてなることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項14】 Fe, Co, Niのうち1種以上の元素Tと、希土類元素のうち1種以上からなる元素Rと、Bとを含み、非晶質相を主相とする合金を液体急冷法により作製した後、該合金を10K/分以上の昇温速度で熱処理する工程を備えることを特徴とする硬磁性材料の製造方法。

【請求項15】 請求項14に記載の硬磁性材料の製造方法において、液体急冷法により作製した非晶質相を主相とする合金を10K/分以上の昇温速度で熱処理することにより該合金中に平均結晶粒径100nm以下の微細結晶質相を主相として析出させることを特徴とする硬磁性材料の製造方法。

【請求項16】 請求項14～15のいずれかに記載の硬磁性材料の製造方法において、液体急冷法により得られた非晶質相を主相とする合金を100K/分以上の昇温速度で熱処理することを特徴とする硬磁性材料の製造方法。

【請求項17】 請求項14～16のいずれかに記載の硬磁性材料の製造方法において、下記組成式を有する非晶質相を主相とする合金を熱処理することを特徴とする硬磁性材料の製造方法。

$T_xM_yR_zB_w$

ただし、TはFe, Co, Niのうち1種以上の元素を表わし、MはZr, Nb, Ta, Hfのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上の元素を表わすとともに、組成比を示すx, y, z, wは原子%で、 $50 \leq x$ ,  $0 \leq y \leq 15$ ,  $3 \leq z \leq 20$ ,  $3 \leq w \leq 20$ である。

【請求項18】 前記組成式中の組成比を示すx, y,

$z, w$ は原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ 、 $0.5 \leq y \leq 3$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ であることを特徴とする請求項 17 記載の硬磁性材料の製造方法。

【請求項 19】 請求項 14～16 のいずれかに記載の硬磁性材料の製造方法において、下記組成式を有する非晶質相を主相とする合金を熱処理することを特徴とする硬磁性材料の製造方法。

$T_x M_y R_z B_w E_v$

ただし、 $T$ は  $Fe, Co, Ni$  のうち 1 種以上の元素を表わし、 $M$ は  $Zr, Nb, Ta, Hf$  のうち 1 種以上の元素を表わし、 $R$ は希土類元素のうち 1 種以上の元素を表わし、 $E$ は  $Cr, Al, Pt, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Cu, Ag, Au, Ga, Ge$  のうち 1 種以上の元素を表わすとともに、組成比を示す  $x, y, z, w, v$  は原子%で、 $50 \leq x$ 、 $0 \leq y \leq 10$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$  である。

【請求項 20】 前記組成式中の組成比を示す  $x, y, z, w, v$  は原子%で、 $80 \leq x \leq 92$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$  であることを特徴とする請求項 19 記載の硬磁性材料の製造方法。

【請求項 21】 請求項 14～20 のいずれかに記載の硬磁性材料の製造方法において、前記非晶質相を主相とする合金に  $Si$  を  $T$  元素置換で  $0.5 \sim 5$  原子%添加した合金を熱処理することを特徴とする硬磁性材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、磁気式エンコーダ、ポテンシオメータ等のセンサ、モータ、アクチュエータ、スピーカなどに使用できる磁気性能に優れた硬磁性材料およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、フェライト磁石やアルニコ ( $Al-Ni-Co-Fe$  系) よりも優れた性能を有する磁石材料としては、 $Sm-Co$  系磁石、 $Nd-Fe-B$  系磁石などが知られており、またさらに高い性能を目指して  $Sm-Fe-N$  系磁石などの新しい合金磁石の研究も数多くなされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの磁石材料においては、 $10 \text{ at}\%$  以上の  $Nd$ 、または  $8 \text{ at}\%$  以上の  $Sm$  が必要であり、高価な希土類元素の使用量が多いことからフェライト磁石やアルニコ磁石よりも製造コストが高くなってしまいうという欠点があった。さらに、 $Nd-Fe-B$  系磁石は、温度による磁気特性の変化が大きいためセンサとしては使用できないという問題があった。また、 $Sm-Co$  系磁石は、磁化の温度係数の絶対値が小さい磁石であるが、 $Nd-Fe-B$  系磁石よりも高価な磁石であるため、使用できる範囲が限られていた。一方、フェライト磁石は、上述のよう

に希土類磁石に比べてコストは低いものの、磁化の温度係数の絶対値が大きいためセンサとしては使用できないという問題があった。また、アルニコ ( $Al-Ni-Co-Fe$  系) 磁石は、磁化の温度係数の絶対値は小さく、しかもコストは低いものの、保磁力が小さいため実用化が困難であった。このため、低コストでフェライト磁石以上の硬磁気特性を少なくとも備え、さらには温度特性が優れた磁石材料の出現が望まれていた。

【0004】 そこで、本願発明者らは、低コストで高い硬磁気特性を示す硬磁性材料を得るために特願平 8-68822 号、特願平 8-242356 などにおいて特許出願を行っている。これらの特許出願に記載された技術によれば、 $Fe$  を主成分とし、 $Zr, Nb, Ta, Hf$  のうち 1 種または 2 種以上からなる元素  $M$  と、希土類元素のうち 1 種または 2 種以上からなる元素  $R$  と、 $B$  とを含む非晶質合金を液体急冷法を用いて作製した後、該非晶質合金を  $600 \sim 900^\circ\text{C}$  で熱処理して、 $bcc$  の  $Fe$  と、 $Fe-B$  の化合物および/または  $R_2Fe_{14}B$  を主体とする平均結晶粒径  $100 \text{ nm}$  以下の微細結晶相を析出させることで、残留磁化 ( $I_r$ ) が  $0.8 \sim 1.3 \text{ T}$ 、保磁力 ( $iH_c$ ) が  $170 \sim 400 \text{ kA/m}$ 、最大磁気エネルギー積 ( $(BH)_{\max}$ ) が  $60 \sim 110 \text{ kJ/m}^3$  の比較的高い硬磁気特性を示す硬磁性材料が製造できる。以上のような合金の研究の基で本発明者らは、低コストで、硬磁気特性が優れた硬磁性材料を製造するために、特に、急冷後の非晶質相を主相とする合金を熱処理する際の昇温速度に着目し、種々の検討及び実験を重ねた結果、非晶質相を主相とする合金の昇温速度と、熱処理により析出する微細結晶相のナノ結晶構造 (特に  $bcc-Fe$  相の結晶粒径) および硬磁気特性とは相関があることを発見し、本発明に到達したのである。さらに、本発明者らは、温度特性が優れた硬磁性材料を製造するために、種々の検討及び実験を重ねた結果、パーミアンス係数 ( $\mu$ ) と磁化の温度係数とは相関があることを発見し、本発明に到達したのである。

【0005】 本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、低コストで優れた硬磁気特性を少なくとも備え、さらには優れた温度特性を備えた硬磁性材料を提供できるようにすることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、 $Fe, Co, Ni$  のうち 1 種以上の元素  $T$  と、希土類元素のうち 1 種以上からなる元素  $R$  と、 $B$  とを含み、急冷直後において非晶質相を主相とする合金が  $10 \text{ K/分}$  以上の昇温速度で熱処理されてなり、保磁力が  $1 \text{ kOe}$  以上である硬磁性材料を上記課題の解決手段とした。また、本発明は、急冷直後において非晶質相を主相とする合金が  $10 \text{ K/分}$  以上の昇温速度で熱処理されてなり、保磁力  $1 \text{ kOe}$  以下のソフト磁性相と保磁力  $1 \text{ kOe}$  以上のハード磁性相とをそれぞれ  $10 \text{ vol}$  (体積) % 以上含んでな

る保磁力が1 kOe以上である硬磁性材料を上記課題の解決手段とした。また、本発明は、急冷直後において非晶質相を主相とする合金が10 K/分以上の昇温速度で熱処理されてなり、キュリー温度が600℃以上の磁性相とキュリー温度が600℃以下の磁性相とをそれぞれ10 vol (体積) %以上含んでなる保磁力が1 kOe以上である硬磁性材料を上記課題の解決手段とした。

【0007】上記急冷直後において非晶質相を主相とする合金を10 K/分以上の昇温速度で熱処理した後に得られる硬磁性材料は、平均結晶粒径100 nm以下の微細結晶質相を主相として含むことが好ましい。上記急冷直後において非晶質相を主相とする合金は、100 K/分以上の昇温速度で熱処理されることが好ましい。上記の構成の硬磁性材料は、パーミアンス係数が10以上となる形状で使用したときの磁化の温度係数の絶対値が0.10 %/K以下のものであることが好ましい。上記の構成の硬磁性材料は、保磁力が2 kOe以上のものであることが好ましい。上記の構成の硬磁性材料は、飽和磁化(I<sub>s</sub>)に対する残留磁化(I<sub>r</sub>)の割合(I<sub>r</sub>/I<sub>s</sub>)が、0.6以上のものであることが好ましい。

【0008】上記の構成の硬磁性材料は、下記組成式を有し、かつ、残留磁化(I<sub>r</sub>)が100 emu/g以上のものであることが好ましい。

$TxMyRzBw$

ただし、TはFe, Co, Niのうち1種以上の元素を表わし、MはZr, Nb, Ta, Hfのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上の元素を表わすとともに、組成比を示すx, y, z, wは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $0 \leq y \leq 15$ 、 $3 \leq z \leq 20$ 、 $3 \leq w \leq 20$ である。さらに、上記組成式中の組成比を示すx, y, z, wは原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ 、 $0.5 \leq y \leq 3$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ であることが好ましい。

【0009】また、上記の構成の硬磁性材料は、下記組成式を有するものであってもよい。

$TxMyRzBwEv$

ただし、TはFe, Co, Niのうち1種以上の元素を表わし、MはZr, Nb, Ta, Hfのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上の元素を表わし、EはCr, Al, Pt, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Cu, Ag, Au, Ga, Geのうち1種以上の元素を表わすとともに、組成比を示すx, y, z, w, vは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $0 \leq y \leq 10$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$ である。さらに、上記組成式中の組成比を示すx, y, z, w, vは原子%で、 $80 \leq x \leq 92$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$ であることが好ましい。また、本発明の硬磁性材料には、SiがT元素置換で0.5~5原子%添加されたものであってもよい。

【0010】上記課題を解決するために本発明の硬磁性材料の製造方法は、Fe, Co, Niのうち1種以上の

元素Tと、希土類元素のうちの1種以上からなる元素Rと、Bとを含み、非晶質相を主相とする合金を液体急冷法により作製した後、該合金を10 K/分以上の昇温速度で熱処理する工程を備えることによって、上記合金中に析出する微細結晶質相のbcc-Fe相の平均結晶粒径が微細化し、これによってソフト磁性相(bcc(体心立方構造)-Fe)とハード磁性相(R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B)の交換結合特性が向上し、残留磁化(I<sub>r</sub>)、角型比(I<sub>r</sub>/I<sub>s</sub>)、保磁力(iHc)、最大磁気エネルギー積((BH)max)が増加し、硬磁気特性が優れた硬磁性材料が得られる。

【0011】また、上記の構成の硬磁性材料の製造方法においては、液体急冷法により作製した非晶質合金を主相とする合金を10 K/分以上の昇温速度で熱処理することにより、合金中に平均結晶粒径100 nm以下の微細結晶質相を主相として析出させることが好ましい。さらに、上記の構成の硬磁性材料の製造方法においては、液体急冷法により得られた非晶質相を主相とする合金を熱処理する際の昇温速度を100 K/分以上とすることが好ましい。

【0012】上記昇温速度で熱処理される合金としては、下記組成式を有する非晶質相を主相とする合金を用いることが好ましい。

$TxMyRzBw$

ただし、TはFe, Co, Niのうち1種以上の元素を表わし、MはZr, Nb, Ta, Hfのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上の元素を表わすとともに、組成比を示すx, y, z, wは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $0 \leq y \leq 15$ 、 $3 \leq z \leq 20$ 、 $3 \leq w \leq 20$ である。ここで用いられる合金の組成式中の組成比を示すx, y, z, wは原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ 、 $0.5 \leq y \leq 3$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ であることが好ましい。

【0013】また、上記昇温速度で熱処理される合金としては、下記組成式を有する非晶質相を主相とする合金を用いてもよい。

$TxMyRzBwEv$

ただし、TはFe, Co, Niのうち1種以上の元素を表わし、MはZr, Nb, Ta, Hfのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上の元素を表わし、EはCr, Al, Pt, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Cu, Ag, Au, Ga, Geのうち1種以上の元素を表わすとともに、組成比を示すx, y, z, w, vは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $0 \leq y \leq 10$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$ である。ここで用いられる合金の組成式中の組成比を示すx, y, z, w, vは原子%で、 $80 \leq x \leq 92$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$ であることが好ましい。また、上記昇温速度で熱処理される合金としては、上記組成の非晶質相を主相とする合金にSiをT元素置換で

10

20

30

40

50

0.5～5原子%添加した合金を用いてもよい。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳しく説明する。本発明に係わる硬磁性材料は、Fe、Co、Niのうち1種以上の元素Tと、希土類元素のうちの1種以上からなる元素Rと、Bを含み、急冷直後において非晶質相を主相とする合金が10K/分以上の昇温速度で熱処理されてなり、保磁力が1kOe以上のものである。上記の非晶質相を主相とする合金を10K/分以上の昇温速度で熱処理後に得られる硬磁性材料は、平均結晶粒径100nm以下の微細結晶質相を主相として含んでいる。この微細結晶質相は、平均結晶粒径100nm以下のbcc-Fe相と、平均結晶粒径100nm以下のR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が析出している。また、この硬磁性材料は、上記のbcc-Fe相とR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相とFe<sub>3</sub>B相を主体とする微細結晶質相と、残留した非晶質相とのナノ複相組織を形成している。

【0015】さらに、本発明の硬磁性材料は、保磁力1kOe以下のソフト磁性相と保磁力1kOe以上のハード磁性相とをそれぞれ10vol（体積）%以上含んでなることが、ソフト磁性相とハード磁性相の中間の特性を備えることができる点で好ましい。保磁力1kOe以下のソフト磁性相が10vol（体積）%未満であると、合金の保磁力は大きくなるがハード磁性相を構成するのに必要な希土類元素の濃度が高くなるため好ましくない。また、保磁力1kOe以上のハード磁性相が10vol（体積）%未満であると、合金の保磁力が小さくなるため好ましくない。

【0016】また、本発明の硬磁性材料が、キュリー温度が600℃以上の磁性相とキュリー温度が600℃以下の磁性相とをそれぞれ10vol（体積）%以上含んでなることがソフト磁性相とハード磁性相の中間の特性を備えることができる点で好ましい。それは、bcc-Fe相のキュリー温度は770℃付近であり、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相のキュリー温度が315℃付近であることから、本発明の硬磁性材料が磁化に関与する相であるソフト磁性相とハード磁性相との2相を有するためには、キュリー温度が600℃以上の磁性相とキュリー温度が600℃以下の磁性相とを含む必要がある。各磁性相の磁化の絶対値の温度変化は、その相のキュリー温度が高い方が小さく、このようにキュリー温度が高い相（ソフト磁性相）を10vol（体積）%以上含有していると高いパーミアンスでの磁化の温度変化が小さくなるという特徴を持つことができる。キュリー温度が600℃以上の磁性相が10vol（体積）%未満であると、比較的高いパーミアンスで使用したときの磁化の温度変化が大きくなるため好ましくない。また、キュリー温度が600℃以下の磁性相が10vol（体積）%未満であると、ハード磁性相が少なくなるため、保磁力が低くなり好ましくない。

【0017】本発明に係わる硬磁性材料においては、上記急冷直後において非晶質相を主相とする合金は100K/分以上の昇温速度で熱処理されることがbcc-Feの平均結晶粒径を細かくし、硬磁気特性を向上させる点で好ましい。

【0018】ところで、磁石材料の特性は、ヒステリシス曲線の第2象限の部分、すなわち減磁曲線によって表される。着磁後の磁石材料は、自身の残留磁化がつくる逆向きの磁界、反磁界の下にあるので、その動作点（材料の磁束密度（B）と減磁界（H））は、減磁曲線上の一点pによって与えられる。ここでB/μ<sub>0</sub>Hの値（無次元の数）をパーミアンス係数（p）、pと原点O間の線（OP）をパーミアンス線とよぶ。このパーミアンス係数（p）あるいはパーミアンス線は、磁石の形状に依存し、磁化方向の長さが短くなると、小さくなり、長くなると大きくなるものである。パーミアンス係数と反磁界係数（N）との間には、下記式（I）

$$p = (1 - N) / N \quad \dots (I)$$

で示される関係がある。従って、減磁曲線と磁石材料の形状が与えられると、その動作点（B, H）は決定される。その磁石材料が外部につくる静磁界のエネルギーは、下記式（II）

$$U = BHV / 2 \quad \dots (II)$$

（式中、Vは磁性材料の体積）で与えられる。磁石材料の形状が変化すると、反磁界、すなわちパーミアンス線が変化するので、動作点pが変化し上記Uの値が変化する。途中ある動作点p<sub>max</sub>でUの値が最大となり、そのときの（BH）の積が最大磁気エネルギー積（（BH）<sub>max</sub>）である。

【0019】本発明に係わる硬磁性材料をセンサ等を使用する場合、10以上のパーミアンス係数で使用したときの磁化の温度係数の絶対値が0.10%/K以下のものであることが好ましい。硬磁性材料をセンサ等を使用する場合は、温度特性が優れるものすなわち磁化の温度係数の絶対値が小さいもの（磁化の温度変化が小さいもの）を用いることが好ましく、本発明の硬磁性材料はパーミアンス係数が10以上となるような形状で使用したときの磁化の温度係数の絶対値が0.10%/K以下と小さくなるので、センサ等に好適に使用することができ、パーミアンス係数が10未満の形状で使用すると磁化の温度係数の絶対値が大きくなってしまふ。また、本発明の硬磁性材料は、パーミアンス係数が20以上となるような形状で使用するの、磁化の温度係数の絶対値が0.08%/K以下となる点でより好ましい。

【0020】このような温度特性が優れた本発明の硬磁性材料は、後述するようにSi元素T元素置換で0.5～5原子%（at%）添加あるいはT元素中にCoが0.5～20%含まれるようにすることにより、従来のNd-Fe-B系の磁石（p=10のときの温度係数が-0.11～-0.13%/K）に対して、p=10以

上のときの磁化の温度係数の絶対値が $0.10\%/K$ 以下と小さいものを実現することができる。さらに、本発明の硬磁性材料は、フェライト磁石やアルニコ磁石より保磁力が大きく、また、従来から温度特性が良好なものとして使用されているSm-Co系磁石よりも安価である。

【0021】さらに、本発明に係わる硬磁性材料は、保磁力が $2kOe$ 以上のものであることが好ましい。また、本発明に係わる硬磁性材料は、飽和磁化( $I_s$ )に対する残留磁化( $I_r$ )の割合である角型比( $I_r/I_s$ )が、 $0.6$ 以上のものであることが好ましい。ここで、本発明における飽和磁化( $I_s$ )は、十分高い外部磁場下で、磁化曲線を測定したときに試料の磁化がほぼ飽和するときの値である。上述のような硬磁性材料中の結晶質相の平均結晶粒径、および各相中における各原子の濃度の制御は、非晶質合金を熱処理して硬磁性材料を得る際の熱処理条件を制御することによって実現できる。熱処理条件は、昇温速度、熱処理温度(アニーリング温度)及びその保持時間などである。

【0022】本発明に係わる硬磁性材料は、以下の組成式で表すことができる。

$T_xMyR_zB_w$

上記組成式中のTはFe, Co, Niのうち1種以上の元素を表わす。これらの元素は、本発明に係る硬磁性材料の主成分であり、磁性を担う元素である。Tの組成比xを増加させると、それに伴って飽和磁化( $I_s$ )が増加する。 $100\text{emu/g}$ 以上の高い残留磁化( $I_r$ )を実現するためには、飽和磁化( $I_s$ )が少なくとも $130\text{emu/g}$ は必要であり、これを満たすにはTの濃度は $50\text{at}\%$ 以上とするのが好ましく、 $120\text{emu/g}$ 以上のさらに高い残留磁化( $I_r$ )を得るためには、Tの濃度は $80\text{at}\%$ 、好ましくは $86\text{at}\%$ 以上の範囲であるのが望ましい。また、優れた硬磁気特性を得るためには、Tの濃度は $92\text{at}\%$ 以下とするのが好ましい。本発明の硬磁性材料においては、元素Tの少なくとも一部としてFeが含まれていることが必要である。なお、後述する様に、本発明の実施例における試料の密度は、ほぼ $7.6\text{g/cm}^3$ であり、例えば、 $100\text{emu/g}$ であれば、 $100(\text{emu/g}) \times 4\pi \times 7.6(\text{g/cm}^3) \times 0.0001 = 0.95(\text{T})$ と換算することができる。従って、 $\text{emu/g}$ で表記した場合、その材料固有の磁化とみることができる。

【0023】上記組成式中のMはZr, Nb, Ta, Hfのうち1種以上の元素を表わし、これらの元素は非晶質形成能が高いものである。本発明に係る硬磁性材料において、Mを添加することにより、希土類元素(R)が低濃度の場合も非晶質相を形成することができる。希土類元素(R)置換でMの組成比yを増加させると、それに伴って残留磁化( $I_r$ )は増加するが、保磁力( $iH_c$ )が低下し、硬磁気特性から軟磁気特性へと変化する。

また、磁性を担う元素(T)置換で非晶質形成元素(M)を増加させると、飽和磁化( $I_s$ )、残留磁化( $I_r$ )の減少が生じる。従って、良好な硬磁気特性を得るために、Mの濃度(y)は $0\text{at}\%$ 以上 $15\text{at}\%$ 以下、好ましくは $0.5\text{at}\%$ 以上 $3\text{at}\%$ 以下の範囲とするのが好ましい。

【0024】上記組成式中のRは希土類金属(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, およびLu)のうち1種以上の元素を表わす。RとFeとBとを含む非晶質合金を $873 \sim 1173\text{K}$ の範囲の適切な温度で加熱したときに析出する金属間化合物 $R_2Fe_{14}B$ は、本発明の材料に優れた硬磁気特性を付与するものである。Rの組成比zを増加させると、それに伴って飽和磁化( $I_r$ )が減少する。 $100\text{emu/g}$ 以上の高い残留磁化( $I_r$ )を得るためには、飽和磁化( $I_s$ )が少なくとも $130\text{emu/g}$ は必要であり、これを満たすにはRの濃度(z)は $20\text{at}\%$ 以下、好ましくは $7\text{at}\%$ 以下の範囲とすることが望ましい。またRは非晶質を形成し易い元素であり、Rの組成比が小さ過ぎると良好な非晶質相または微細結晶質相を得られないため、Rの濃度としては $3\text{at}\%$ 以上とするのが望ましい。さらにRの一部または全部をNdおよび/またはPrで構成すると、さらに高い硬磁気特性が得られる。

【0025】上記組成式中のBは、非晶質を形成し易い元素である。またFeとBとを含む非晶質相を $873 \sim 1173\text{K}$ の範囲の適切な温度で熱処理したときに析出する化合物 $R_2Fe_{14}B$ は、本発明の材料に硬磁気特性を付与するものである。良好な非晶質相または微細結晶質相を得るためには、Bの濃度を $3\text{at}\%$ 以上の範囲とするのが望ましいが、Bの組成比(w)の増加に伴って飽和磁化( $I_s$ )、残留磁化( $I_r$ )、および保磁力( $iH_c$ )が減少するので、良好な硬磁気特性を得るためには、Bの濃度は $20\text{at}\%$ 以下、好ましくは $7\text{at}\%$ 以下の範囲とすることが望ましい。

【0026】また、本発明の硬磁性材料には、Cr, Al, Pt, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Cu, Ag, Au, Ga, Geのうち1種以上の元素Eが添加されていてもよく、その場合の硬磁性材料は、下記の組成式で表すことができる。 $T_xMyR_zB_wEv$ この場合の磁性を担う元素Tの濃度xは、 $100\text{emu/g}$ 以上の高い残留磁化を得るために飽和磁化( $I_s$ )を増加させる点で $50\text{at}\%$ 以上とするのが好ましく、 $120\text{emu/g}$ 以上のさらに高い残留磁化( $I_r$ )と優れた硬磁気特性を両立するためには $80\text{at}\%$ 以上 $92\text{at}\%$ 以下が好ましく、より好ましくは $86\text{at}\%$ 以上 $92\text{at}\%$ 以下である。上記組成式中のMの濃度は、良好な硬磁気特性を得るために、好ましくは $0\text{at}\%$ 以上 $10\text{at}\%$ 以下、より好ましくは $1\text{at}\%$ 以上 $5\text{at}\%$ 以下であり、 $120\text{emu/g}$ 以上の高い残留磁化( $I_r$ )を具

現するためには、0.5 at %以上3 at %以下とするのが好ましい。

【0027】上記組成式中のRの濃度は、本発明の材料に優れた硬磁気特性を付与するためと、良好な非晶質相または微細結晶質相を得るために、好ましくは3 at %以上15 at %以下、より好ましくは4 at %以上10 at %以下であり、120 emu/g以上の高い残留磁化(I<sub>r</sub>)を実現するためには、3 at %以上7 %以下とするのが好ましい。上記組成式中のBの濃度は、良好な非晶質相または微細結晶質相を得るために、3 at %以上とすることが望ましい。また、良好な硬磁気特性を得るためには、Bの濃度は、好ましくは20 at %以下、より好ましくは7 at %以下とされる。元素Eが添加されることによって硬磁性材料の耐食性が向上する。ただし、元素Eの濃度が高過ぎると硬磁気特性が劣化するので、Eの濃度は、好ましくは10 at %以下、より好ましくは5 at %以下とされる。また、優れた耐食性を得るためには、元素Eは少なくとも1 at %以上添加するのが好ましい。また、120 emu/g以上の高い残留磁化(I<sub>r</sub>)を達成するためには、Eを添加しない方が好ましい。

【0028】また、本発明の硬磁性材料において、T元素中にFe以外にCoが含まれるようすれば、特に、パーミアンス係数(p)が10以上となるような形状で使用したときの磁化の温度係数の絶対値を小さくすることができる。Co元素の含有量は、合金の原料コストおよび磁化の大きさに変化をもたらすので、T元素全体に占めるCo元素の割合は、好ましくは50 %以下、より好ましくは0.5 %以上20 %以下、さらに好ましくは5 %以上20 %以下の範囲とされ、合金の組成や熱処理条件等に応じて適宜設定するのが好ましい。

【0029】また、本発明の硬磁性材料において、Si元素をT元素置換で添加すれば、磁気特性、特に保磁力(iH<sub>c</sub>)、および最大磁気エネルギー積((BH)<sub>max</sub>)をさらに向上させることができ、また、パーミアンス係数(p)が10以上となるような形状で使用したときの磁化の温度係数の絶対値を低くすることができる。Si元素の添加量は、多過ぎるとT元素の組成比が低くなるために硬磁性材料の磁気特性がかえって低下するので、好ましくは0.5 at %以上5 at %以下、より好ましくは0.5 at %以上3 at %以下の範囲とされ、合金の組成や熱処理条件等に応じて適宜設定するのが好ましい。このようにして保磁力および温度特性が改善された硬磁性材料は、特に、小型モータ用磁石、センサとして好適に用いられる。

【0030】つぎに、本発明に係わる硬磁性材料は、以下のようにして製造することができる。上述のような非晶質合金を得る方法は、回転ドラムに溶湯を吹き付けて急冷して薄帯状に形成する方法、溶湯を冷却用気体中に噴出して液滴状態で急冷して粉末状に形成する方法など

の液体急冷法、あるいはスパッタリングやCVD法による方法等を用いることができる。また、上記非晶質合金に対する熱処理は、任意の加熱手段を用いて行なうことができ、例えば本発明の硬磁性材料からなる圧密体を得る場合には、まず非晶質合金を粉末状にし、その合金粉末をホットプレスにより加圧成形すると同時に適切な昇温速度および熱処理温度(アニール温度)で熱処理する方法を好ましく用いることができる。

【0031】熱処理時の昇温速度は、10 K/分以上、好ましくは100 K/分以上の範囲で、非晶質合金の組成により好ましく設定される。熱処理時の昇温速度が10 K/分未満であると、熱処理により合金中に析出する結晶粒が粗大化するため、ソフト磁性相(bcc(体心立方構造)-Fe)とハード磁性相(R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B)の交換結合特性が低下し、硬磁気特性が劣化するため好ましくない。また、熱処理時の昇温速度を100 K/分以上の範囲とすることにより、より均一な微細組織の形成が可能となる。なお、昇温速度の上限としては、装置上の制約から、200 K/分程度とされる。

【0032】熱処理時の熱処理温度(アニール温度)は、好ましくは873 K~1173 K、より好ましくは973 K~1023 Kの範囲、保持時間(熱処理時間)は好ましくは1~20分、より好ましくは3~10分の範囲で、非晶質合金の組成により好ましく設定される。熱処理温度が873 K未満であると、硬磁気特性を担うR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の析出量が少ないため十分な硬磁気特性が得られず、好ましくない。一方、熱処理温度が1173 Kを越えると、他の析出物が析出するか、または結晶粒の粗大化がおこり、硬磁気特性が低下してしまうため好ましくない。

【0033】上記非晶質合金としては、組成がT<sub>x</sub>MyR<sub>z</sub>B<sub>w</sub>であり、組成比を示すx, y, z, wは原子%で50 ≤ x, 0 ≤ y ≤ 15, 3 ≤ z ≤ 20, 3 ≤ w ≤ 20なる関係を満足するものを用いること、より好ましくは原子%で86 ≤ x ≤ 92, 0.5 ≤ y ≤ 3, 3 ≤ z ≤ 7, 3 ≤ w ≤ 7なる関係を満足するものを用いることにより、希土類元素の濃度が低くても急冷状態で良好な非晶質相が得られ、この後、10 K/分以上の昇温速度で熱処理されることにより硬磁気特性を付与する化合物が析出されるので、低コストで優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料を得ることができる。また、上記非晶質合金としては、組成がT<sub>x</sub>MyR<sub>z</sub>B<sub>w</sub>E<sub>v</sub>であり、組成比を示すx, y, z, w, vは原子%で、50 ≤ x, 0 ≤ y ≤ 10, 3 ≤ z ≤ 15, 3 ≤ w ≤ 20, 0 ≤ v ≤ 10なる関係を満足するものを用いるのが、熱処理後に得られる硬磁性材料に耐食性も備えることができる点で好ましい。また、ここでの組成式中の組成比を示すx, y, z, w, vは、原子%で、80 ≤ x ≤ 92, 1 ≤ y ≤ 5, 4 ≤ z ≤ 10, 3 ≤ w ≤ 7, 0 ≤ v ≤ 5なる関係を満足することにより、より硬磁気特性が優れた硬磁気材料を得

ることができる。

【0034】また、上記非晶質合金としては、Si元素をT元素置換で0.5～5原子%添加したもの、あるいはT元素中にFe以外にCoを含ませたものを用いるのが、熱処理後に得られる硬磁性材料をパーミアンス係数が10以上となる形状で使用したときの磁化の温度係数の絶対値が0.10%/K以下のものを得ることができる点で好ましい。

【0035】このようにして得られた硬磁性材料にあつては、特に、上記の急冷直後において非晶質相を主相とする合金が10K/分以上の昇温速度で熱処理されることにより、 $R_2Fe_{14}B$ 相の結晶化温度とbcc-Fe相の結晶化温度の差が小さく、bcc-Fe相と $R_2Fe_{14}B$ 相を同時に結晶化できる傾向が強いためにどちらかの結晶相が粗大化するのを防止することができ、上記合金中に析出する微細結晶質相のbcc-Fe相と $R_2Fe_{14}B$ 相の平均結晶粒径を微細化することができる。さらに、 $R_2Fe_{14}B$ 相はbcc-Fe相より平均結晶粒径が小さいうえ、bcc-Fe相より昇温速度に大きく依存するので、熱処理時の昇温速度を10K/分以上とすることにより、bcc-Feの粒子と $R_2Fe_{14}B$ の粒子が隣り合う確率が多くなり、ソフト磁性相(bcc(体心立方構造)-Fe)とハード磁性相( $R_2Fe_{14}B$ )の交換結合が行われ易くなるために交換結合特性が向上し、残留磁化( $I_r$ )、角型比( $I_r/I_s$ )、保磁力(iHc)、最大磁気エネルギー積((BH)max)が増加し、優れた硬磁気特性が得られる。具体的には、1T以上の残留磁化( $I_r$ )を有する硬磁性材料、1kOe以上の保磁力(iHc)を有する硬磁性材料、角型比( $I_r/I_s$ )が0.6以上の硬磁性材料、最大磁気エネルギー積((BH)max)が60kJ/m<sup>3</sup>を越える優れた硬磁性材料を実現することができる。

【0036】さらに、本発明に係わる硬磁性材料は、希土類元素Rの含有量を少なくとも優れた硬磁気特性が得られるので、比較的低い製造コストで製造することができる。また、本発明に係わる硬磁性材料にあつては、Si元素をT元素置換で0.5～5原子%添加、あるいはT元素中にFe以外にCoが0.5～20%含まれる

ようにすることにより、パーミアンス係数が10以上となる形状で使用したときの磁化の温度係数の絶対値が0.10%/K以下のものを実現することができ、温度特性を向上させることができる。従って、本発明に係わる硬磁性材料は、磁気式ロータリーエンコーダやポテンシオメータなどのセンサ、アクチュエータ、スピーカ、モータなどに好適に用いることができる。

【0037】

【実施例】

(実験例1) 以下のようにして、各種組成の急冷薄帯合金を熱処理するに際して昇温速度を変更して硬磁性材料を作製した。まず、アーク溶解法によりインゴットを作製し、Ar雰囲気中において回転しているCuロール上に、溶解した金属をスリット径約0.3mmの細幅ノズルから吹出すことにより、約20μmの厚さの急冷薄帯合金を作製した。得られた急冷薄帯合金の密度は、7.6g/cm<sup>3</sup>であった。次いで、得られた急冷薄帯合金を1×10<sup>-2</sup>Pa以下の赤外線イメージ炉中において、昇温速度3～216K/分で加熱し、973K又は1023Kで約180秒間保持する条件で熱処理して得られる薄帯合金試料の磁気特性およびナノ結晶構造に及ぼす影響について調べた。ここで得られた薄帯合金試料の組成は、いずれも本発明の範囲内にあるFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の薄帯合金、Fe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Nd<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の薄帯合金であった。結果を下記表1～表4に示す。なお、表1～表4中、 $I_r/I_s$ は飽和磁化に対する残留磁化の割合である。

【0038】得られた薄帯合金試料の磁気特性はVSM(振動試料型磁力計)を用い、15kOeの印加磁場中で室温にて測定した。試料によっては、15kOeの印加磁場では磁化が飽和していない場合もあるが、本説明の中ではほぼ飽和しているものとして飽和磁化として取り扱った。また、ナノ結晶構造の解析は、bcc-Fe相の格子定数をX線回折ピークより計算し、bcc-Fe相の平均結晶粒径をX線回折ピークの半価幅よりシェラーの式を用いて計算することにより行った。

【0039】

【表1】

Fe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>(973K)

磁気特性 サンプルNo.	昇温 速度 (K/分)	残留 磁化 (T)	Ir/Is	保磁力 kOe	最大磁気 エネルギー積 (kJ/m <sup>3</sup> )	格子定数 (nm)	平均結晶 粒径 (nm)
1 (実施例)	180	1.46	0.83	2.17	91	0.2871	35
2 (実施例)	102	1.45	0.82	1.79	74	0.2872	36
3 (実施例)	36	1.38	0.78	2.33	82	0.28695	43
4 (実施例)	18	1.39	0.78	1.90	67	0.28719	46
5 (比較例)	6	1.15	0.66	1.99	51	0.28731	48
6 (比較例)	3	1.12	0.64	1.88	48	—	—

【0040】

【表2】

Fe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>(1023K)

磁気特性 サンプルNo.	昇温 速度 (K/分)	残留 磁化 (T)	Ir/Is	保磁力 kOe	最大磁気 エネルギー積 (kJ/m <sup>3</sup> )	格子定数 (nm)	平均結晶 粒径 (nm)
7 (実施例)	180	1.37	0.76	2.44	81	0.28727	35.2
8 (実施例)	102	1.28	0.74	1.91	52	0.28727	34.7
9 (実施例)	36	1.33	0.74	2.43	75	0.28707	37.2
10 (実施例)	18	1.26	0.70	1.64	37	0.28714	45.6
11 (比較例)	6	1.15	0.64	1.32	23	0.28711	46
12 (比較例)	3	1.11	0.62	1.26	21	—	—

【0041】

【表3】

Fe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Nd<sub>5</sub>B<sub>5</sub>(973K)

磁気特性 試料No.	昇温 速度 (K/分)	残留 磁化 (T)	Ir/Is	保磁力 kOe	最大磁気 エネルギー積 (kJ/m <sup>3</sup> )	格子定数 (nm)	平均結晶 粒径 (nm)
13 (実施例)	180	1.38	0.84	1.86	83	0.2871	27
14 (実施例)	102	1.34	0.81	1.90	81	0.28682	26
15 (実施例)	36	1.32	0.79	1.85	75	0.28705	33
16 (実施例)	18	1.28	0.77	1.54	43	0.28719	42
17 (比較例)	6	1.11	0.66	2.00	57	0.2875	37
18 (比較例)	3	1.05	0.69	1.82	23	—	—

【0042】

Fe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Nd<sub>5</sub>B<sub>5</sub>(1023K)

【表4】

磁気特性 試料No.	昇温 速度 (K/分)	残留 磁化 (T)	Ir/Is	保磁力 kOe	最大磁気 エネルギー積 (kJ/m <sup>3</sup> )	格子定数 (nm)	平均結晶 粒径 (nm)
19 (実施例)	180	1.5	0.81	2.46	119	0.2873	28.9
20 (実施例)	102	1.48	0.80	2.37	102	0.28714	32.4
21 (実施例)	36	1.32	0.71	2.05	54	0.28714	37.4
22 (実施例)	18	1.36	0.73	2.21	83	0.28715	29.5
23 (比較例)	6	1.17	0.62	2.16	46	0.2873	35.1
24 (比較例)	3	1.09	0.58	2.01	32	—	—

【0043】図1～図2は973K～1023Kで熱処理後におけるFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の薄帯合金試料及びFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Nd<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の薄帯合金試料のbcc-Fe相の格子定数及び平均結晶粒径の昇温速度依存性を示す図である。図3～図4は、973K～1023Kの熱処理温度で5分間保持した後、昇温速度と同じ速度で降温したFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の薄帯合金試料及びFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Nd<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の薄帯合金試料の残留磁化(I<sub>r</sub>)、角型比(I<sub>r</sub>/I<sub>s</sub>)、保磁力(iH<sub>c</sub>)及び最大磁気エネルギー積((BH)<sub>max</sub>)の昇温速度依存性を示す図である。また、bcc-Fe相の平均結晶粒径と磁気特性の関係を明確にするために、図5に、Fe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>(Pr, Nd)<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の薄帯合金試料のX線回折半価幅から求めたbcc-Fe相の平均結晶粒径と磁気特性の関係を示す。図1～

図5中、T<sub>a</sub>は熱処理時のアニール温度である。図1～図2中、一点鎖線は比較のためにbcc-Fe (pure-Fe)の格子定数と昇温速度との関係を示すものである。

【0044】表1～4及び図1～図2から明らかなように熱処理時における昇温速度を速くすることにより、973～1023Kで熱処理後におけるFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の薄帯合金試料及びFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Nd<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の薄帯合金試料のbcc相の格子定数の昇温速度依存性は認められず、格子定数0.28665nmのpure-Feよりも大きい値を示しているが、bcc-Fe相の平均結晶粒径は昇温速度の上昇に伴って微細化することが分る。また、最も速い昇温速度(216K/分)で熱処理した薄帯合金試料では、Fe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の薄帯合金試料及びFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Nd<sub>5</sub>B<sub>5</sub>な

る組成の薄帯合金試料において、bcc相の結晶粒径は、それぞれ、約35nm、27~29nmの値となった。

【0045】表1~表2及び図3から明らかなように熱処理時における昇温速度を速くすることにより、973Kの熱処理後の $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料と、1023Kの熱処理後の $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料が共にIrおよびIr/I<sub>s</sub>の増加が認められ、その増加する割合は973Kの熱処理後のものよりも1023Kの熱処理後の薄帯合金試料において顕著であった。つぎに、iHcについては973Kの熱処理後の $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料において昇温速度依存性は認められないが、1023Kの $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料においては昇温速度依存性が認められる。このようにIr及びiHcが増加するのは、bcc-Fe相の平均結晶粒径が微細化することによる交換結合特性の向上に起因するものと考えられる。ただし、bcc-Fe相の平均結晶粒径の昇温速度依存性は、973Kで熱処理後の試料と1023Kの熱処理後の試料とで明確な差は認められず、1023Kの熱処理後の試料でIr及びiHcの昇温速度依存性が大きいのは、bcc-Fe相の結晶粒径以外の要因があるものと推察される。つぎに、(BH)<sub>max</sub>については973Kの熱処理後の $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料と、1023Kの熱処理後の $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料が共に昇温速度依存性が認められ、その増加する割合は1023Kの熱処理後の試料において顕著であった。

【0046】表2~表4及び図4から明らかなように熱処理時における昇温速度を速くすることにより、973Kの熱処理後の $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料と1023Kの熱処理後の $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料が共にIrおよびIr/I<sub>s</sub>の増加が認められ、その増加する割合は $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料ほど大きくなかった。つぎにiHcについては昇温速度依存性は殆ど認められない。つぎに、(BH)<sub>max</sub>については、973Kの熱処理後の $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料と1023Kの熱処理後の $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料が共に昇温速度依存性が認められ、その増加する割合は1023Kの熱処理後の試料において顕著であった。 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料のIrやiHcなどの磁気特性の昇温速度依存性が、 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料程明確でないのはbcc相の結晶粒径が全体的に微細であるため、bcc-Fe相の粒径に起因する効果が小さいものと考えられる。また、表1~表4の実施例中、残留磁化(I<sub>r</sub>)は、最も小さいものでも1.26T(サンプルNo.10)、最も大きいものでは1.5T(サンプルNo.19)もの大きな値が得られている。すなわち、各

試料の密度が7.6g/cm<sup>3</sup>であることから換算すると、131emu/g~157emu/gとなり、130emu/g以上の大きな残留磁化が得られていることがわかる。

【0047】図5から明らかなように $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料と $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料共にbcc-Fe相の結晶粒径が増加するに伴って、Ir/I<sub>s</sub>、iHc及び(BH)<sub>max</sub>が減少する傾向があることが判る。

【0048】上記実験結果より、組成が本発明の範囲であり、速い昇温速度で加熱し、973K~1023Kで熱処理して得られる薄帯合金試料は、高い硬磁気特性および平均結晶粒径100nm以下の微細結晶質相が析出した構造が得られることがわかった。また、昇温速度が10K/分以上では、bcc-Fe相の平均結晶粒径が小さくなり、Ir/I<sub>s</sub>、iHc及び(BH)<sub>max</sub>などの硬磁気特性が優れるので、本発明では熱処理時の昇温速度を10K/分以上とした。また、より高い磁気特性を得るためには、より好ましくは昇温速度を36K/分とするのが良いことが分った。さらに昇温速度が100K/分以上では $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料及び $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料において、bcc-Fe相の結晶粒径はそれぞれ約35~36nm、約26~32.5nmと、より微細化されており、特に、保磁力はそれぞれ約1.8~2.45kOe、約1.85~2.45kOeと優れていることから、本発明では熱処理時の昇温速度を好ましくは100K/分以上とした。

【0049】(実験例2) 以下のようにして、急冷薄帯合金を熱処理するに際して保持時間を変更して硬磁性材料を作製した。上記実験例1と同様にして約20μmの厚さの急冷薄帯合金を作製し、さらにこの急冷薄帯合金を長さ2cmにカットした。ついで、長さ2cmの急冷薄帯合金を20本程度、1×10<sup>-5</sup>Pa以下の赤外線イメージ炉中において、昇温速度18K/分で加熱し、熱処理温度(アニール温度)973K~1073Kで3分~60分間保持する条件で熱処理して得られる薄帯合金試料の磁気特性に及ぼす影響について調べた。ここで得られた薄帯合金試料の組成は、いずれも本発明の範囲内にある $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ なる組成であった。結果を下記表5示す。また、図6に $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ なる組成の薄帯合金試料の磁気特性の熱処理時間(保持時間)依存性を示す。また、図7~図9に、各熱処理条件で熱処理後の $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ なる組成の薄帯合金試料のX線パターンの熱処理時間(保持時間)依存性を示す。ここでの薄帯合金試料のX線回折パターンは、Cu-Kα線を用いたX線ディフラクトメーターにより解析した。

【0050】

【表5】

熱処理温度 (K)	保持時間3分の ときの iHc(kOe)	保持時間10分の ときの iHc(kOe)	保持時間30分の ときの iHc(kOe)	保持時間60分の ときの iHc(kOe)
973	0.48	1.56	3.2	3.36
1023	3.44	3.5	3.09	2.89
1073	2.93	2.78	2.6	2.51

10

【0051】表5及び図6から明らかなように昇温速度18K/分で $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ 急冷薄帯合金(2cm×20本)を熱処理する場合、保磁力が最大(3.5kOe)となったときの条件は、熱処理温度が1023Kで保持時間10分であることが判った。また、熱処理温度が973Kで保持時間60分と、熱処理温度が1023Kで保持時間3分の条件のとき、保磁力約3.38kOeの良好な硬磁気特性が得られていることが判った。また、熱処理温度が1073Kでの熱処理はすべての保持時間で保磁力が3kOe以下であった。

【0052】図7から明らかなように昇温速度18K/分、アニール温度973Kで熱処理後の $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ なる組成の試料のX線回折パターンは、保持時間が3分～30分と短い条件のとき、硬磁気特性に寄与しない $\text{Fe}_3\text{B}$ が析出しており、硬磁気特性を示す $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が殆ど析出していないために表5及び図6に示したように保磁力が高くないことが分る。一方、保持時間が60分と長い条件のとき、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が析出しており、試料が良好な磁気特性を示す熱処理温度に十分に達し、高い保磁力が得られることが分る。図8から明らかなように昇温速度18K/分、アニール温度1023Kで熱処理後の $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ なる組成の試料のX線回折パターンは、すべての保持時間で $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が析出していることが認められる。特に、保持時間が3分、10分のときに表5及び図6に示したように硬磁気特性が高くなっており、これに対して保持時間が30分、60分と長くなると硬磁気特性が減少しており、その理由は、保持時間3～10分の間で最

適熱処理温度に十分達しており、この後更に熱処理をするとソフト磁性相(bcc-Fe相)の結晶粒が粒成長したためであると考えられる。図9から明らかなように昇温速度18K/分、アニール温度1073Kで熱処理後の $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ なる組成の試料のX線回折パターンは、すべての保持時間で $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の析出が認められるが、表5及び図6に示したように硬磁気特性があまり高くなかったのは、熱処理温度自体が高くなり過ぎたためにソフト磁性相(bcc-Fe相)の結晶粒が粒成長したためであると考えられる。

【0053】(実験例3) 以下のようにして、急冷薄帯合金を熱処理するに際して熱処理量(急冷薄帯合金の投入量)を変更して硬磁性材料を作製した。上記実験例1と同様にして約20μmの厚さの急冷薄帯合金を作製した。ついで、長さ2cmにカットした急冷薄帯合金20本(総重量約20mg)、2.5gの急冷薄帯合金4個(総重量10g)をそれぞれ $1 \times 10^{-5}$ Pa以下の赤外線イメージ炉中において、上記実験例2で分った良好な硬磁気特性が得られる熱処理条件(①熱処理温度が973Kで保持時間60分、②熱処理温度が1023Kで保持時間3分、③熱処理温度が1023Kで保持時間10分、該①～③の熱処理条件において昇温速度はすべて18K/分)で熱処理して得られる薄帯合金試料の熱処理量が保磁力に及ぼす影響について調べた。ここで得られた薄帯合金試料の組成は、 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ なる組成であった。結果を下記表6示す。

【0054】

【表6】

熱処理量 (投入量)	973K-保持時間60分 のときの iHc(kOe)	1023K-保持時間3分 のときの iHc(kOe)	1023K-保持時間10分 のときの iHc(kOe)
2cm×20本	3.36	3.44	3.5
2.5g×4個	3.73	3.33	3.49

【0055】表6から明らかなように急冷薄帯合金の投入量を増やしても上記①～③の熱処理条件で熱処理を行って得られた $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ の試料は、高い保磁力を持っていることから、高保磁力であるなどの硬

磁気特性が優れた硬磁性材料を製造するための適切な熱処理条件としては、硬磁性材料の組成が $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ である場合、①昇温速度18K/分であり、かつ熱処理温度973Kで60分間保持、②昇温速

度18K/分であり、かつ熱処理温度1023Kで3分間保持、③昇温速度18K/分であり、かつ熱処理温度1023Kで10分間保持であることが分った。

【0056】(実験例4)  $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の急冷後の非晶質合金薄帯を昇温速度180K/分で加熱し、アニール温度750℃で熱処理して得られた硬磁性材料の磁化の温度変化を調べた。また、 $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ なる組成の急冷後の非晶質合金薄帯を昇温速度180K/分で加熱し、アニール温度650℃で熱処理して得られた硬磁性材料の磁化の温度変化を調べた。その結果を図10に示す。図10は、 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の硬磁性材料と $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ なる組成の硬磁性材料の磁化の温度変化を示す図である。図10に示されているように温度の上昇とともに磁化は2ステップで減少している。このことから、硬磁性材料の磁化に關与する相が2相存在していることが認められる。また、307℃付近で磁化の減少の割合が変化していることから、この付近が $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ 相のキュリー温度であり、800℃付近で磁化の減少の割合が変化していることから、この付近がbcc-Fe相のキュリー温度であることが分る。なお、ここで非晶質相に起因する磁化のステップが見られないのは、磁化が低いことと体積分率が小さいことによるものと考えられる。

【0057】また、ここで得られた $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の硬磁性材料と $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ なる組成の硬磁性材料の磁化曲線の第2象限を図11に示す。図11に示されているように磁化曲線は、単一相からなる磁性材料と同様な、ステップの見られない磁化曲線となっており、微細なソフト磁性相とハード磁性相とが磁氣的に結合した交換結合磁石が得られていることが分る。

Ir及びiHcの温度係数(室温~約490K)

	硬磁性材料の組成	dIr/dT (%/K)	diHc/dT (%/K)	P=1.5のときの dI/dT(%/K)	P=10のときの dI/dT(%/K)
実施例	$\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$	-0.06	-0.43	-0.38	-0.12
	$\text{Fe}_{76}\text{Co}_{10}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$	-0.02	-0.28	-0.20	-0.10
	$\text{Fe}_{66}\text{Co}_{20}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$	-0.02	-0.36	-0.33	-0.08
	$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5\text{Si}_2$	-0.02	-0.32	-0.17	-0.05
比較例	$\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$	0.16	0.4		
	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$	-0.11	-0.35	--	--
	フェライト磁石	-0.18	--	--	--

【0061】

【表8】

【0058】(実験例5) 各種組成の急冷薄帯合金を上述の実験例1と同様にして作製した。次いで、得られた急冷薄帯合金を $1 \times 10^{-2}$  Pa以下の赤外線イメージ炉中において、昇温速度180K/分で加熱し、アニール温度1023Kで約3分間保持する条件で熱処理して薄帯合金試料(実施例)を得た。ここで得られた薄帯合金試料の組成は、いずれも本発明の範囲内にある $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金、 $\text{Fe}_{76}\text{Co}_{10}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金、 $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{20}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金、 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ なる組成の薄帯合金であった。得られた実施例の薄帯合金試料について、VSM(振動試料型磁力計)を用い、10kOeの印加磁場中及び真空中で室温~約490Kにおける減磁曲線(第2象限)を図12~図14に示す。図13中、イはパーミアンス係数(p)が10(角柱形)である直線であり、ロはpが1.5(円盤形)である直線である。また、実施例の薄帯合金試料の磁気特性と温度との関係について、減磁曲線(第2象限)より求めた残留磁化(Ir)及び保磁力(iHc)の温度変化を図15に示した。また、得られた薄帯合金試料のIr及びiHcの温度係数と、p=1.5、p=10となる形状としたときのIrの温度係数を表7に示す。

【0059】比較例として従来のフェライト磁石とNd-Fe-B系磁石の磁気特性と温度との関係を図15に合せて示す。これらの従来の磁石のIr及びiHcの温度係数を表7に合せて示す。また、比較例としてBリッチのNd-Fe-B系の磁石のIr及びiHcの温度係数を表8に示す。

【0060】

【表7】

## Ir及びiHcの温度係数

	硬磁性材料の組成	dIr/dT (%/K)	diHc/dT (%/K)	温度範囲 (K)
比較例	Nd <sub>5</sub> Fe <sub>78.5</sub> B <sub>18.5</sub>	-0.043	-0.398	297-413
	Nd <sub>5</sub> Fe <sub>70.5</sub> Co <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub> B <sub>18.5</sub>	-0.074	-0.336	297-413
	Nd <sub>3</sub> Dy <sub>2</sub> Fe <sub>70.5</sub> Co <sub>5</sub> Ga <sub>1</sub> B <sub>18.5</sub>	-0.048	-0.361	297-413
	Nd <sub>3.5</sub> Dy <sub>1</sub> Fe <sub>73</sub> Co <sub>3</sub> Ga <sub>1</sub> B <sub>18.5</sub>	-0.08	-0.39	348付近

10

【0062】図15及び表7から実施例の薄帯合金試料ならびに比較例の磁石は、温度の上昇とともにIr及びiHcが減少する傾向が認められる。iHcの温度係数(d iHc/d T)については、実施例のFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の試料が-0.43%/Kであり、比較例のNd-Fe-B系磁石の値(-0.4%/K)に近い値であるが、CoやSiを添加した実施例の薄帯合金試料では-0.28~-0.36%/Kと比較例のNd-Fe-B系磁石よりも温度係数の絶対値が小さい値であることが認められる。このようにCoを添加することによりiHcの温度係数の絶対値が減少するのは、ハード磁性相のキュリー温度が上昇することに起因するものと考えられる。また、Siを添加すると全体の保磁力が上がるため、結果的にiHcの温度係数の絶対値が減少する。

【0063】次に、Irの温度係数(d Ir/d T)については、実施例のFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の試料が-0.06%/Kであり、比較例のNd-Fe-B系磁石(Fe<sub>77</sub>Nd<sub>5</sub>B<sub>8</sub>なる組成の磁石、(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub>なる組成の磁石)の値が-0.11~-0.16%/Kであるのに比べて温度係数の絶対値が低くなっていることが認められる。これは比較例の磁石では磁化に関与する相がハード磁性相のみであるに対して、実施例の薄帯合金試料では、ハード磁性相と、磁化の温度変化率の小さいソフト磁性相(bcc-Fe相)が混在したナノ複相組織を有しているからであると考えられる。また、CoやSiを添加した実施例の薄帯合金試料では、Irの温度係数が-0.02%/Kであり、温度係数の絶対値が大幅に小さい値であることが認められる。表7及び表8から実施例の薄帯合金試料のIr及びiHcの温度係数は、ブリッチのNd-Fe-B系の磁石のIr及びiHcの温度係数と同じ程度かそれ以下の値であることが認められる。図13からFe<sub>66</sub>Co<sub>20</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>なる組成の試料は、p=10以上の領域では磁化の温度変化が小さく、温度特性が優れていることが分る。

【0064】図16は、実施例の薄帯合金試料をp=10となる形状で使用したときの各温度でのIrの値を図12~図14に示した減磁曲線より求めたものである。また、比較のために従来のSm-Co磁石とNd-Fe-B系磁石(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bなる組成)をp=10とな

る形状で使用したときのIrの温度変化を図16に合わせて示す。図17は、本発明の組成の範囲内にあるFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Nd<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の焼結バルク(合金圧密体)試料及びFe<sub>86</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>なる組成の薄帯合金試料のパーマンス係数と温度係数との関係を示すものである。また、比較のために従来のNd-Fe-B系磁石(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bなる組成)のパーマンス係数と温度係数との関係を図17に合わせて示す。

【0065】表7及び図16~図17からp=10となる形状で使用したとき、実施例のFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Nd<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の試料は温度係数が-0.12%/Kであり、従来のNd-Fe-B系磁石の温度係数と同じ程度であるが、Siを添加した実施例のFe<sub>84</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>なる組成の試料は-0.05%/Kであり、Coを添加した実施例のFe<sub>66</sub>Co<sub>20</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>なる組成の試料は-0.08%/Kと温度係数の絶対値が小さい値を示していることが分る。また、p=10となる形状で使用したとき、実施例の薄帯合金試料、特に、Fe<sub>84</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>なる組成の試料は、300~430 K程度の実用温度範囲において温度係数の絶対値が小さく、比較例のSm-Co系磁石と同じ程度の優れた温度特性を有しており、また、比較例のNd-Fe-B系磁石よりも温度特性が優れていることが分る。図17から実施例の試料はパーマンス係数が10以上で使用したとき、比較例のNd-Fe-B系磁石よりも温度係数の絶対値が小さく、温度特性が優れていることが分る。

【0066】(実験例6)実験例1と同様にして作製した急冷薄帯合金を1.3×10<sup>-3</sup> トール以下の赤外線イメージ炉中において、昇温速度(α)3~180 K/分で加熱し、973 K~1023 Kで約180秒間保持する条件で熱処理して得られる薄帯合金試料の磁気特性およびナノ結晶構造に及ぼす影響について調べた。ここで得られた薄帯合金試料の組成は、本発明の範囲内にあるFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Nd<sub>5</sub>B<sub>5</sub>なる組成の薄帯合金であった。得られた薄帯合金試料の構造はX線ディフラクトメータ及び高分解型透過型電子顕微鏡(TEM)にて調べ、磁気特性はVSM(振動試料型磁化測定装置)を用いて薄帯合金試料の長手方向に室温にて1.5 Tの印加磁場をかけることにより求めた。

【0067】図18は、1023 Kの熱処理温度で18

50

0秒保持した後、急冷した（赤外線イメージ炉中で炉冷した） $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料の減磁曲線（第2象限）の昇温速度依存性を示すグラフである。図18から明らかなように昇温速度が本発明の範囲内にある180K/分、18K/分である実施例のものは、比較例のもの（昇温速度が3K/分）に比べてI、Hともに大きくなっていることが認められることから、実施例のものは（BH）<sub>max</sub>も大きいことがわかる。図19は、1023Kの熱処理温度で180秒保持した後、急冷した（赤外線イメージ炉中で炉冷した） $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料のI<sub>r</sub>、I<sub>r</sub>/I<sub>s</sub>、iHc及び（BH）<sub>max</sub>の昇温速度依存性を示す図である。図19から明らかなように $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料は、熱処理時における昇温速度を速くすることにより、I<sub>r</sub>、I<sub>r</sub>/I<sub>s</sub>、iHc、（BH）<sub>max</sub>が顕著に増加していることが認められる。従って、1023Kの熱処理温度で180秒保持した後、急冷した $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料においても昇温速度依存性が認められる。図20は、熱処理時の昇温速度を3～180K/分、保持時間を180秒とし、その後急冷した（赤外線イメージ炉中で炉冷した） $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料のI<sub>r</sub>、I<sub>r</sub>/I<sub>s</sub>及びiHcの熱処理温度（保持温度）依存性を示す図である。図20から明らかなように各薄帯合金試料とも1020Kの保持温度で熱処理した方が良い特性が得られており、特に、昇温速度が180K/分で、保持温度が970～1070Kで熱処理した実施例のものは、昇温速度が3K/分である比較例のものに比べて優れた磁気特性が得られていることがわかる。

【0068】図21は、熱処理時の昇温速度を3～180K/分、保持温度を1023K、保持時間を180秒とし、その後急冷して得られた各 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料の磁化の温度変化を示す図である。図21から明らかなように熱処理時の昇温速度が異なる各薄帯合金試料の磁化の温度変化は、温度の上昇とともに殆ど同様に減少していることがわかる。これは、磁化が熱処理時の昇温速度に殆ど依存しないことを示唆している。図22は、熱処理時の保持温度を1023K、保持時間を180秒とし、その後急冷した $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料のbcc-Fe相とNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の平均結晶粒径の昇温速度依存性を示す図である。図22中のbcc-Fe（TEM）、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B（TEM）はTEM写真からそれぞれ求めた粒径であり、bcc-Fe（XRD）はX線回折のグラフから求めた粒径である。図22から明らかなように薄帯合金試料のbcc-Fe相とNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相とも昇温速度を速くすることによって平均結晶粒径が小さいものが得られており、特に、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相はbcc-Fe相より平均結晶粒径が小さいうえ、bcc-Fe相

より昇温速度に大きく依存していることがわかる。従って、 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料の磁気特性の昇温速度依存性は結晶粒径の微細化に起因していることがわかる。それは、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の平均結晶粒径が小さくなれば、bcc-Feの粒子とNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの粒子が隣り合う確率、すなわちbcc-Feの粒子とNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの粒子が結合している部分が多くなり、ソフト磁性相（bcc-Fe）とハード磁性相（Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B）の交換結合が行われ易くなるために交換結合特性が向上するからである。

【0069】図23は、液体急冷法により得られた $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の非晶質合金薄帯試料の各昇温速度におけるDSC（示差走査熱量測定）曲線を示す図である。図23中、各DSC曲線における最初のピークの始めの部分がbcc-Fe相の結晶化温度（T<sub>x1</sub>）であり、2番目のピークの始めの部分がNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の結晶化温度（T<sub>x2</sub>）である。図24（a）は、図23に示した各昇温速度におけるDSC曲線のbcc-Fe相のT<sub>x1</sub>と、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相のT<sub>x2</sub>を示すものであり、（b）は図23に示した各昇温速度におけるDSC曲線のNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相のT<sub>x2</sub>とbcc-Fe相のT<sub>x1</sub>の差（DT<sub>x</sub>=T<sub>x2</sub>-T<sub>x1</sub>）を示すものである。図22～図24より明らかなように熱処理時の昇温速度を速くすることによってNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相のT<sub>x2</sub>とbcc-Fe相のT<sub>x1</sub>の差（DT<sub>x</sub>）が小さくなっていることから、DT<sub>x</sub>が小さければ小さい程bcc-Fe相とNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の双方の平均結晶粒径を微細化することができる。それは、DT<sub>x</sub>が小さくなる程、bcc-Fe相とNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相を同時に結晶化できる傾向が強くなるためにどちらかの結晶が粗大化するのを防止することができるからである。

#### 【0070】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係わる硬磁性材料は、Fe、Co、Niのうち1種以上の元素Tと、希土類元素のうちの1種以上からなる元素Rと、Bとを含み、急冷直後において非晶質相を主相とする合金が10K/分以上の昇温速度で熱処理されてなり、保磁力が1kOe以上であるものである。上記合金中に析出する微細結晶質相のbcc-Fe相とR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の平均結晶粒径を微細化することができる。さらに、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相はbcc-Fe相より平均結晶粒径が小さいうえ、bcc-Fe相より昇温速度に大きく依存するので、熱処理時の昇温速度を10K/分以上とすることにより、bcc-Feの粒子とR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの粒子が隣り合う確率が多くなり、ソフト磁性相（bcc（体心立方構造）-Fe）とハード磁性相（R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B）の交換結合が行われ易くなるために交換結合特性が向上し、優れた硬磁気特性が得られる。さらに、本発明に係わる硬磁性材料は、希土類元素Rの含有量を少なくしても良好な硬磁気特性が得られるので、比較的低い製造コ

ストで製造することができる。

【0071】本発明に係わる硬磁性材料は、急冷直後において非晶質相を主相とする合金が10K/分以上の昇温速度で熱処理されてなり、保磁力1kOe以下のソフト磁性相と保磁力1kOe以上のハード磁性相とをそれぞれ10vol(体積)%以上含んでなる保磁力が1kOe以上であるものであるもので、ソフト磁性相とハード磁性相の中間の特性を備えることができ、磁化の温度係数の絶対値も小さいものとしてすることができる。本発明に係わる硬磁性材料は、急冷直後において非晶質相を主相とする合金が10K/分以上の昇温速度で熱処理されてなり、キュリー温度が600℃以上の磁性相とキュリー温度が600℃以下の磁性相とをそれぞれ10vol(体積)%以上含んでなる保磁力が1kOe以上であるものであるもので、ソフト磁性相とハード磁性相の中間の特性を備えることができることができ、磁化の温度係数の絶対値も小さいものとしてすることができる。

【0072】上記急冷直後において非晶質相を主相とする合金を10K/分以上の昇温速度で熱処理後に得られる硬磁性材料で、平均結晶粒径100nm以下の微細結晶質相を主相として含むものにあつては、ソフト磁性相とハード磁性相の交換結合特性が優れ、硬磁気特性が優れる。本発明に係わる硬磁性材料において、上記急冷直後において非晶質相を主相とする合金が100K/分以上の昇温速度で熱処理されてなるものにあつては、平均結晶粒径の小さい(均一な微細組織)を実現できる。本発明に係わる硬磁性材料において、特に、パーミアンス係数が10以上となる形状で使用したときの磁化の温度係数の絶対値が0.10%/K以下としたものにあつては、温度変化が小さいことを必要とするセンサーなどの製品に使用できる。

【0073】本発明に係わる硬磁性材料によれば、保磁力が2kOe以上の硬磁性材料を実現できる。また、本発明に係わる硬磁性材料によれば、飽和磁化( $I_s$ )に対する残留磁化( $I_r$ )の割合( $I_r/I_s$ )が、0.6以上の硬磁性材料を実現でき、従って、高い残留磁化( $I_r$ )を実現することができ、高い最大磁気エネルギー積( $(BH)_{max}$ )を持つ硬磁性材料を得ることができる。本発明の硬磁性材料にあつては、組成を $T_xMyR_zBw$ とし、組成比を示す $x, y, z, w$ は原子%で、 $50 \leq x, 0 \leq y \leq 15, 3 \leq z \leq 20, 3 \leq w \leq 20$ なる関係を満足するものとし、かつ、残留磁化( $I_r$ )が100emu/g以上のものとしてすることにより、希土類元素の濃度が低くても急冷状態で良好な非晶質相が得られ、その後の10K/分以上の昇温速度で熱処理されることより硬磁気特性を付与する化合物が析出されるので、低コストで優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料が得られる。ここでの組成式中の組成比を示す $x, y, z, w$ は、 $86 \leq x \leq 92, 0.5 \leq y \leq 3, 3 \leq z \leq 7, 3 \leq w \leq 7$ なる関係を満足することにより、より優

れた硬磁気特性を得ることができる。

【0074】本発明の硬磁性材料にあつては、組成を $T_xMyR_zBwEv$ とし、組成比を示す $x, y, z, w, v$ は原子%で、 $50 \leq x, 0 \leq y \leq 10, 3 \leq z \leq 15, 3 \leq w \leq 20, 0 \leq v \leq 10$ なる関係を満足するものとしてすることにより、さらに、耐食性をも備えることができる。ここでの組成式中の組成比を示す $x, y, z, w, v$ は原子%で、 $80 \leq x \leq 92, 1 \leq y \leq 5, 4 \leq z \leq 10, 3 \leq w \leq 7, 0 \leq v \leq 5$ なる関係を満足することにより、より優れた硬磁気特性を得ることができる。本発明に係わる硬磁性材料においては、Si元素がT元素置換で0.5~5原子%添加されることにより、あるいはT元素中にFe以外にCoが含まれることにより、パーミアンス係数が10以上となる形状で使用したときの磁化の温度係数の絶対値が0.10%/K以下のものを得ることができ、温度特性を向上させることができる。従って本発明の硬磁性材料にあつては、磁気式ロータリーエンコーダやポテンショメータなどのセンサ、アクチュエータ、スピーカ、モータなどの各種の装置に使用される磁石材料として有用であり、製造コストの低減を図ることができる。

【0075】本発明の硬磁性材料の製造方法にあつては、Fe, Co, Niのうち1種以上の元素Tと、希土類元素のうちの1種以上からなる元素Rと、Bを含み、非晶質相を主相とする合金を液体急冷法により作製した後、該合金を10K/分以上の昇温速度で熱処理する工程を備えることにより、 $R_2Fe_{14}B$ 相の結晶化温度と $bcc-Fe$ 相の結晶化温度の差が小さくなり、 $bcc-Fe$ 相と $Nd_2Fe_{14}B$ 相を同時に結晶化できる傾向が強くなるためにどちらかの結晶相が粗大化するのを防止することができ、上記合金中に析出する微細結晶質相の $bcc-Fe$ 相と $R_2Fe_{14}B$ 相の平均結晶粒径を微細化することができる。さらに、 $R_2Fe_{14}B$ 相は $bcc-Fe$ 相より平均結晶粒径が小さいうえ、 $bcc-Fe$ 相より昇温速度に大きく依存するので、熱処理時の昇温速度を10K/分以上とすることにより、 $bcc-Fe$ の粒子と $R_2Fe_{14}B$ の粒子が隣り合う確率が多くなり、ソフト磁性相( $bcc$ (体心立方構造)-Fe)とハード磁性相( $R_2Fe_{14}B$ )の交換結合が行われ易くなるために交換結合特性が向上し、硬磁気特性が優れた硬磁性材料を提供することができる。また、希土類元素の含有量を、従来の希土類磁石よりも少なくしても優れた硬磁気特性が得られるので、比較的低い製造コストで高性能の硬磁性材料を製造することができる。

【0076】さらに、本発明に係わる硬磁性材料の製造方法にあつては、特に、上記の非晶質相を主相とする合金を100K/分以上の昇温速度で熱処理することにより、 $(BH)_{max}$ が大きく、均一な微細結晶が析出した硬磁性材料を好適に得ることができる。また、本発明に係わる硬磁性材料の製造方法にあつては、特に、上記の

非晶質相を主相とする合金にSiをT元素置換で0.5～5原子%添加した合金を用いることにより、パーミアンス係数が10以上となる形状で使用したときの磁化の温度係数の絶対値が0.10%/K以下の硬磁性材料を得る方法として好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 973K～1023Kで熱処理後における $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の試料のbcc-Fe相の格子定数及び平均結晶粒径の昇温速度依存性を示す図である。

【図2】 973K～1023Kで熱処理後における $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の試料のbcc-Fe相の格子定数及び平均結晶粒径の昇温速度依存性を示す図である。

【図3】 973K～1023Kの熱処理温度で5分間保持した後、昇温速度と同じ速度で降温した $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の試料の磁気特性の昇温速度依存性を示す図である。

【図4】 973K～1023Kの熱処理温度で5分間保持した後、昇温速度と同じ速度で降温した $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の試料の磁気特性の昇温速度依存性を示す図である。

【図5】  $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2(\text{Pr}, \text{Nd})_5\text{B}_5$ なる組成の試料のbcc-Fe相の平均結晶粒径と磁気特性の関係を示す図である。

【図6】  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ なる組成の試料の磁気特性の熱処理時間（保持時間）依存性を示す図である。

【図7】 昇温速度18K/分、アニール温度973Kで熱処理後の $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ なる組成の試料のX線パターンの熱処理時間（保持時間）依存性を示す図である。

【図8】 昇温速度18K/分、アニール温度1023Kで熱処理後の $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ なる組成の試料のX線パターンの熱処理時間（保持時間）依存性を示す図である。

【図9】 昇温速度18K/分、アニール温度1073Kで熱処理後の $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ なる組成の試料のX線パターンの熱処理時間（保持時間）依存性を示す図である。

【図10】  $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の硬磁性材料と $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ なる組成の硬磁性材料の磁化の温度変化を示すグラフである。

【図11】  $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ なる組成の硬磁性材料と $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ なる組成の硬磁性材料の磁化曲線の第2象限を示すグラフである。

【図12】  $\text{Fe}_{76}\text{Co}_{10}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料の302.5K～489Kにおける減磁曲線（第2象限）を示すグラフである。

【図13】  $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{20}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料の308K～471Kにおける減磁曲線（第2象限）を示すグラフである。

【図14】  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5\text{Si}_2$ なる組成の薄帯合金試料の301.5K～477Kにおける減磁曲線（第2象限）を示すグラフである。

【図15】 実施例の薄帯合金試料ならびに比較例の磁石の磁気特性と温度との関係を示す図である。

【図16】 実施例の薄帯合金試料ならびに比較例の磁石をそれぞれ $p=10$ となる形状で使用したときIrの温度変化を示す図である。

【図17】 本発明の組成の範囲内にある $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の焼結バルク（合金圧密体）、 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金ならびに従来のNd-Fe-B系磁石のパーミアンス係数と温度係数との関係を示す図である。

【図18】 1023Kの熱処理温度で180秒保持した後、急冷した $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料の減磁曲線（第2象限）の昇温速度依存性を示すグラフである。

【図19】 1023Kの熱処理温度で180秒保持した後、急冷した $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料のIr、Ir/I<sub>s</sub>、iHc及びBH<sub>max</sub>の昇温速度依存性を示す図である。

【図20】 熱処理時の昇温速度を3～180K/分、保持時間を180秒とし、その後急冷した $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料のIr、Ir/I<sub>s</sub>及びiHcの熱処理温度（保持温度）依存性を示す図である。

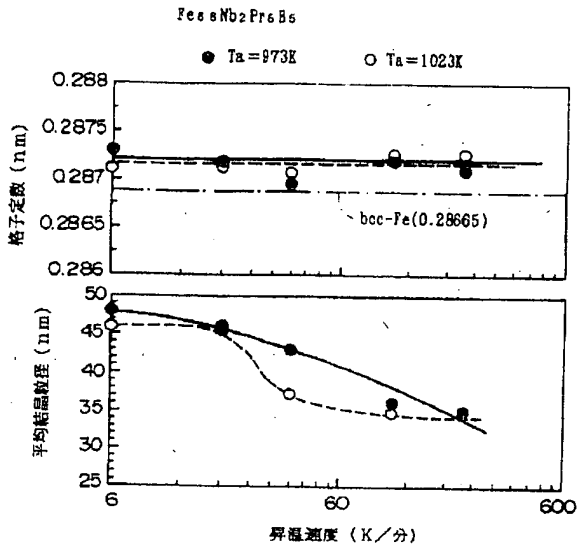
【図21】 熱処理時の昇温速度を3～180K/分、保持温度を1023K、保持時間を180秒とし、その後急冷して得られた各 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料の磁化の温度変化を示す図である。

【図22】 熱処理時の保持温度を1023K、保持時間を180秒とし、その後急冷した $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の薄帯合金試料のbcc-Fe相とNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の平均結晶粒径の昇温速度依存性を示す図である。

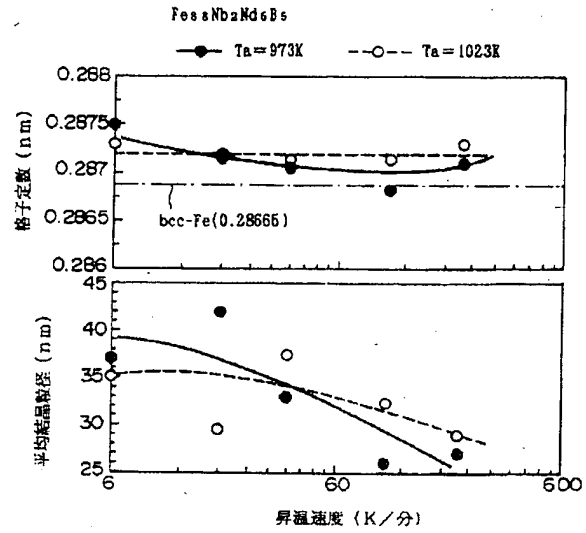
【図23】 急冷法により得られた $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ なる組成の非晶質合金薄帯試料の各昇温速度におけるDSC（示差走査熱量測定）曲線を示す図である。

【図24】 (a)は、図23に示した各昇温速度におけるDSC曲線のbcc-Fe相の結晶化温度(T<sub>x1</sub>)と、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の結晶化温度(T<sub>x2</sub>)を示す図であり、(b)は図23に示した各昇温速度におけるDSC曲線のNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相のT<sub>x2</sub>とbcc-Fe相の結晶化温度T<sub>x1</sub>の差(DT<sub>x</sub>=T<sub>x2</sub>-T<sub>x1</sub>)を示す図である。

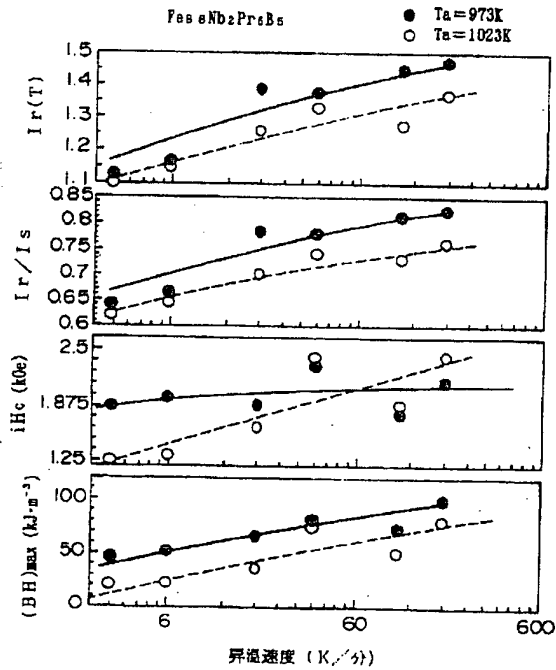
【図 1】



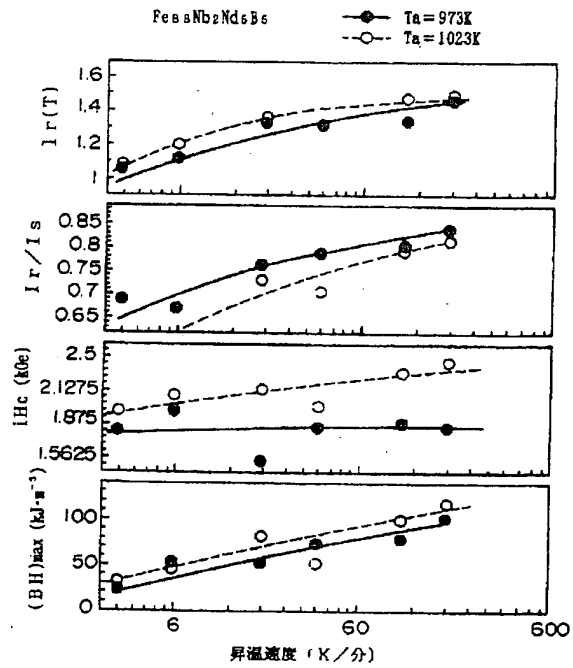
【図 2】



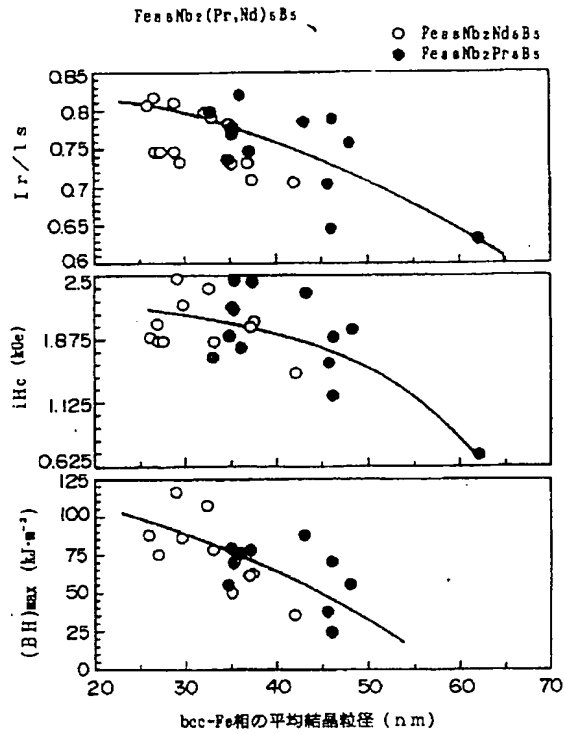
【図 3】



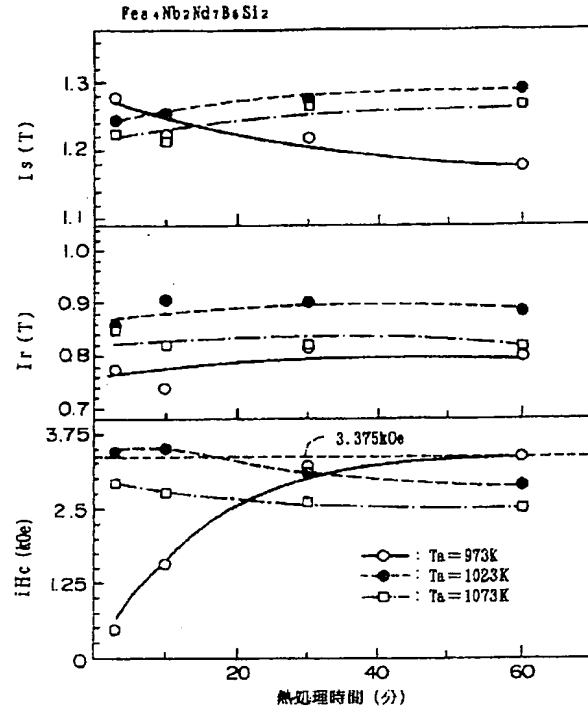
【図 4】



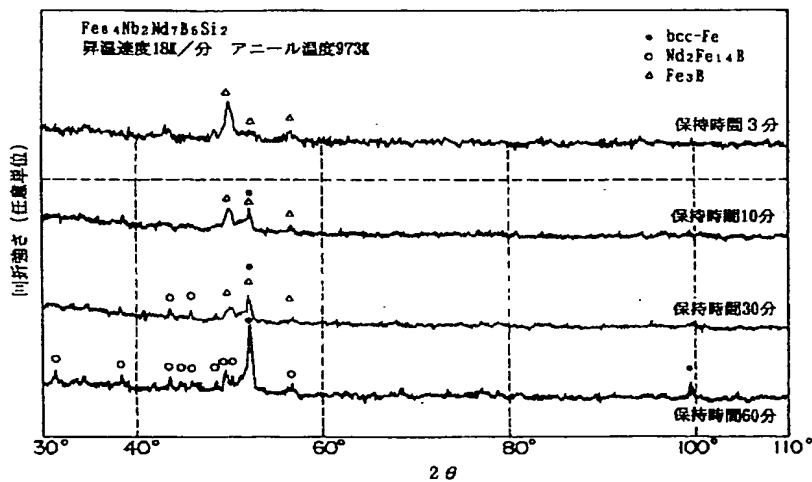
【図 5】



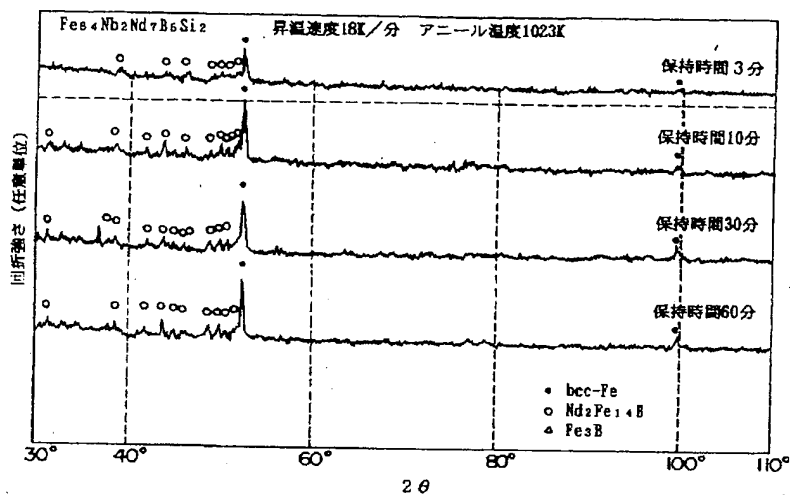
【図 6】



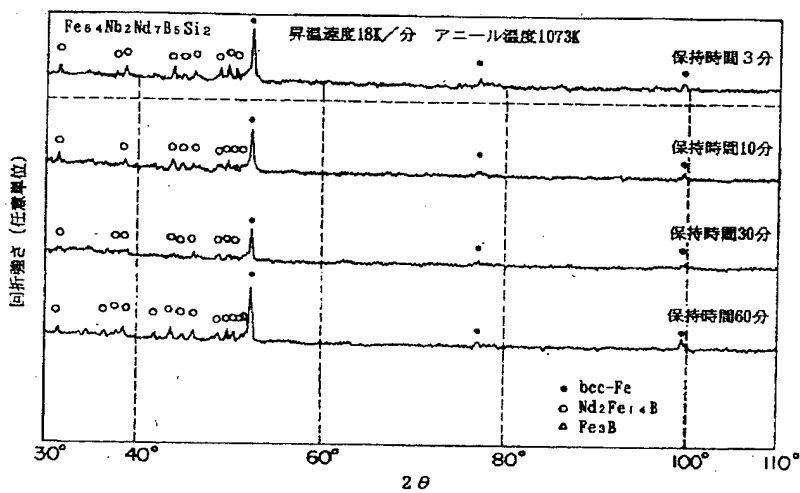
【図 7】



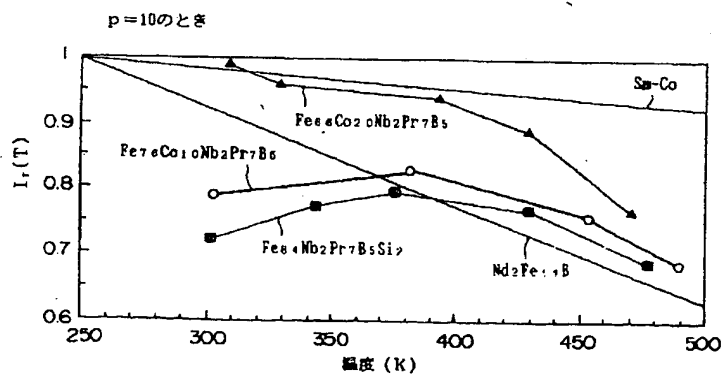
【図8】



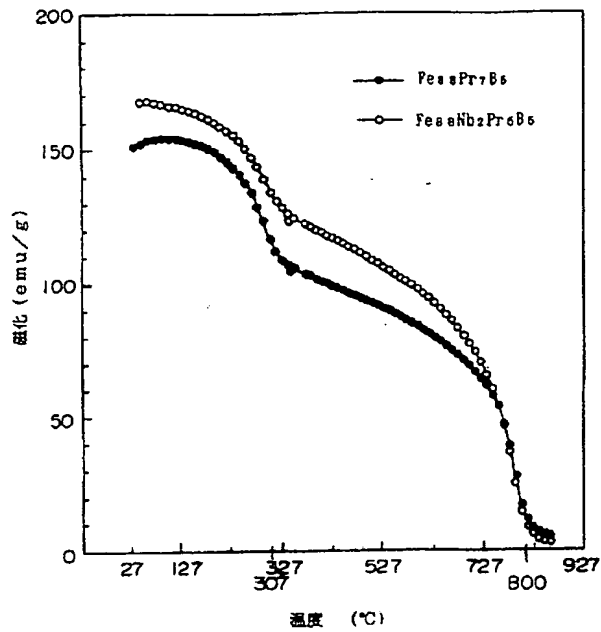
【図9】



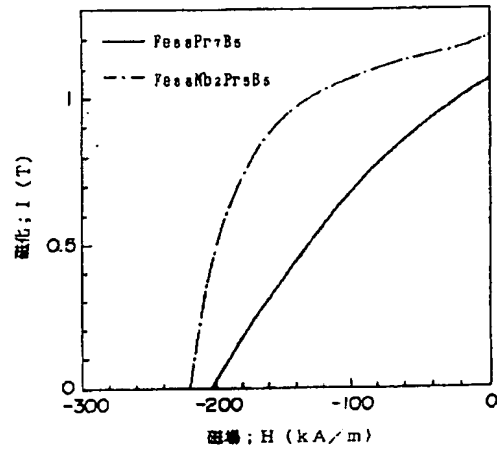
【図16】



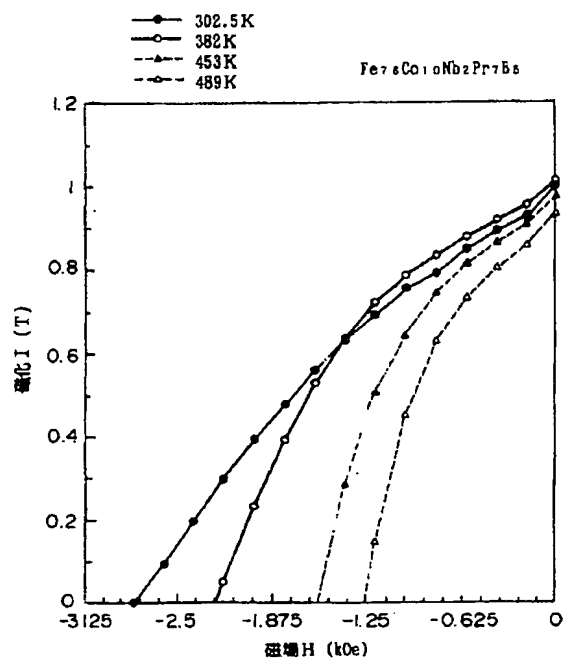
【図 10】



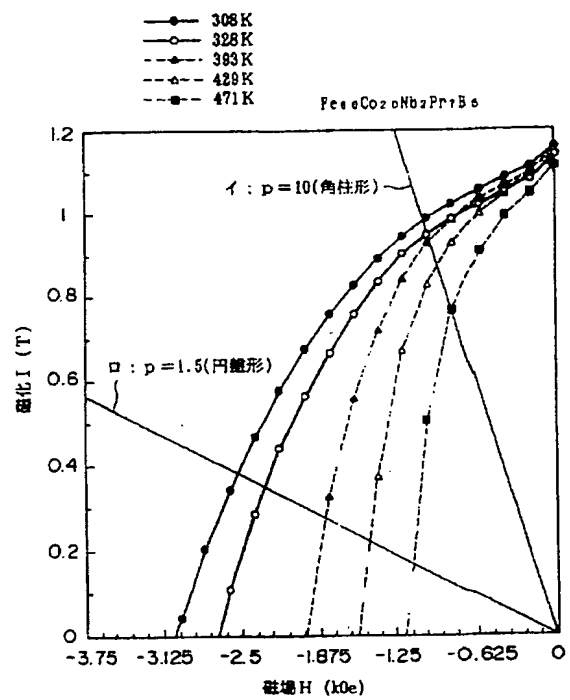
【図 11】



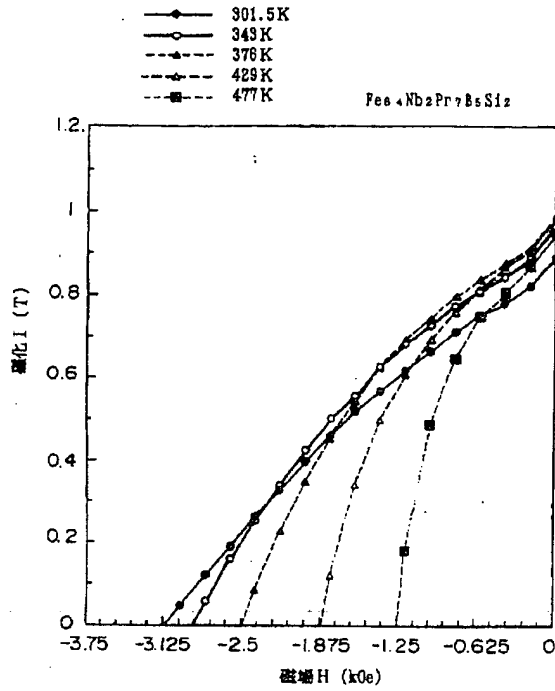
【図 12】



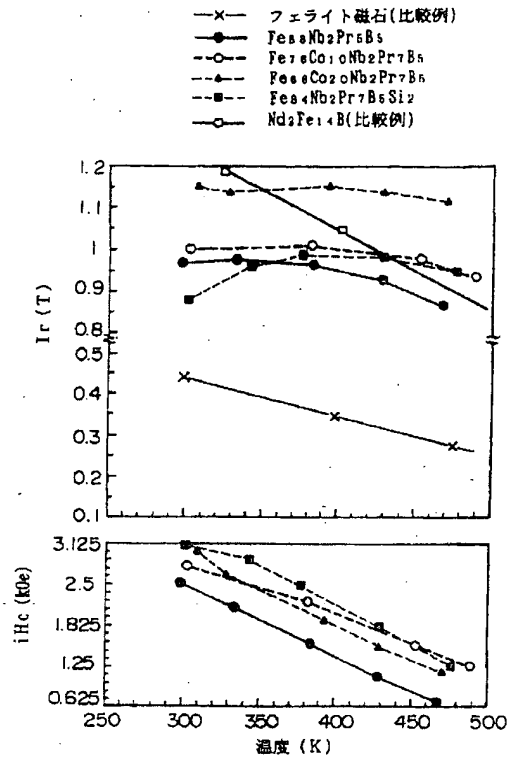
【図 13】



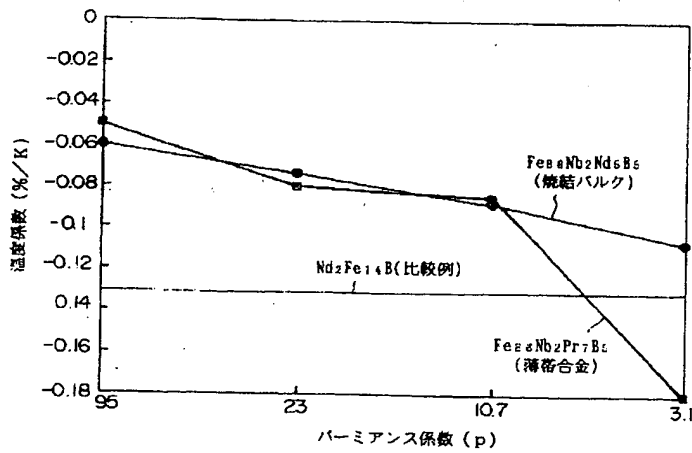
【図14】



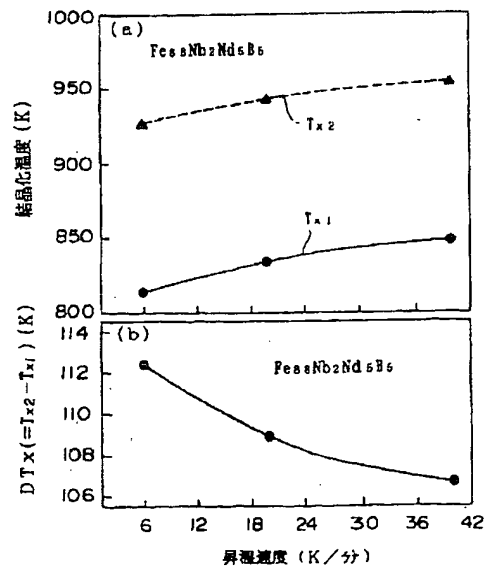
【図15】



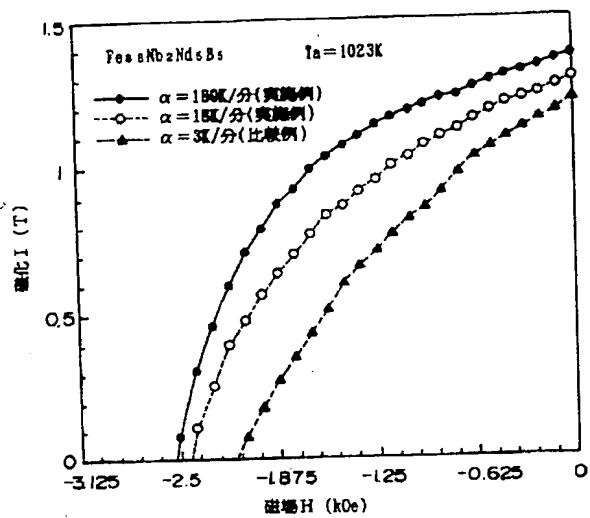
【図17】



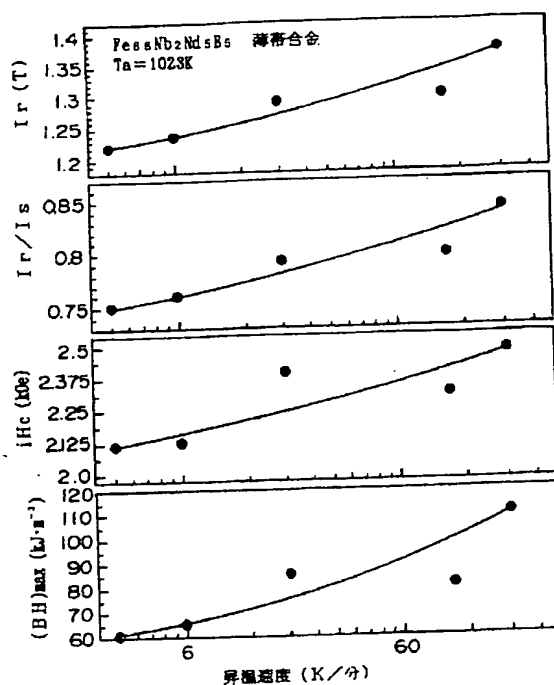
【図24】



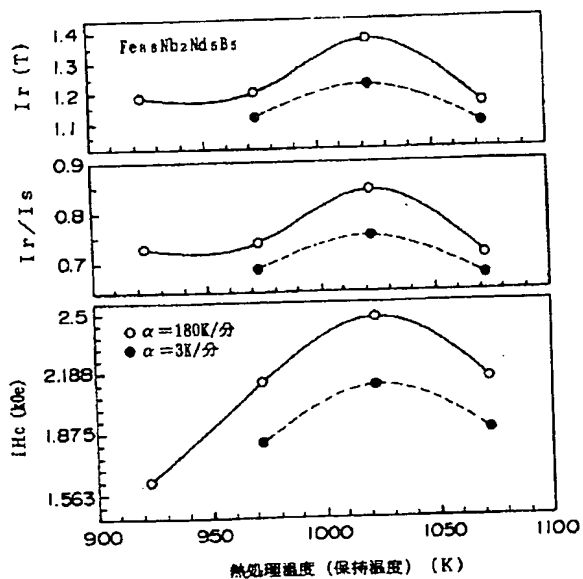
【図 18】



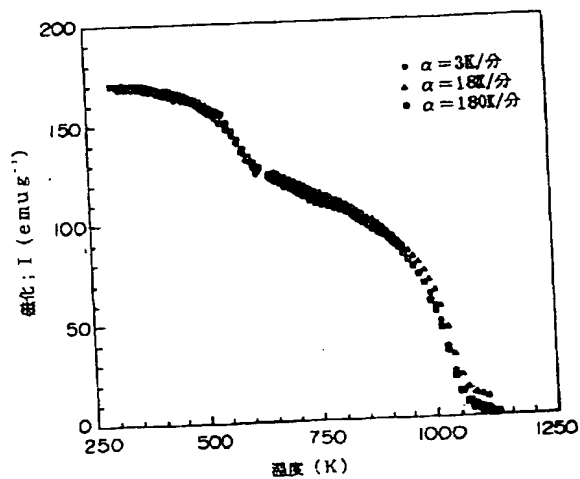
【図 19】



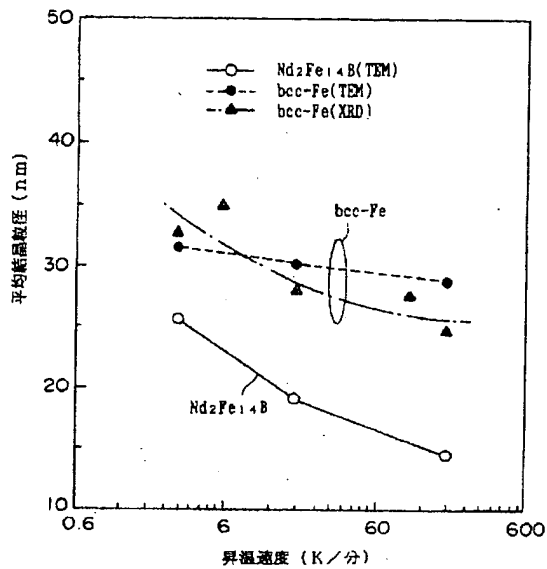
【図 20】



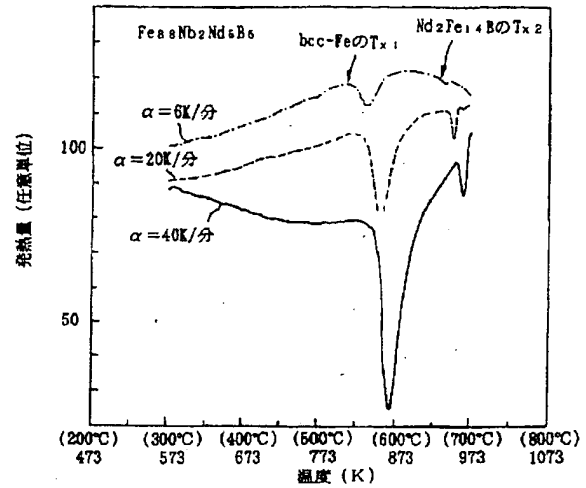
【図 21】



【図22】



【図23】



フロントページの続き

- (72)発明者 牧野 彰宏  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内
- (72)発明者 山本 豊  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内

- (72)発明者 畑内 隆史  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内
- (72)発明者 井上 明久  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川内住宅11-806<sup>1</sup>